Ein Beitrag zur Chemie cyclischer Azine

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Manfred Schneider
aus Offenbach

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Ein Beitrag zur Chemie cyclischer Azine

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Manfred Schneider
aus Offenbach

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am ....17. Oktober 1972.....
Tag der mündlichen Prüfung am ....1. November 1972.....
Berichterstatter: Prof. Dr. G. Maier
Mitberichterstatter: ....Prof.Dr. Chr. Reichardt.....

MEINEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Diese Arbeit wurde in der Zeit von März 1970 bis März 1971 im Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe und anschließend bis März 1972 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Maier, möchte ich für die Stellung des Themas und die Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen sehr herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0034

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A	Einleitung und Problemstellung	1
B	Allgemeiner Teil	4
	1 Valenzisomerisierungen bei Aza-Derivaten von $(CH)_{10}$- Kohlenwasserstoffen	4
	1.1 Darstellung und Thermolyse von 1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] deca-tetraen-2.4.7.9	4
	1.1.1 Darstellung	4
	1.1.2 Thermolyse	5
	1.1.2.1 Mechanismus der thermischen Umwandlung	6
	1.1.2.2 Versuche zum Nachweis der Zwischenstufe 29	8
	1.1.2.3 Lösungsmittelabhängigkeit des Verlaufs der thermischen Spaltung von 22	8
	1.1.3 Diskussion der Ergebnisse	9
	1.2 Versuche zur Darstellung von Hexamethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] deca-tetraen-2.4.7.9	9
	1.2.1 Vorbemerkung	9
	1.2.2 Synthese des Pyridazinons 37	10
	1.2.3 Umsetzung des Pyridazinons 37 mit metall-organischen Reagenzien	11
	1.2.4 N-Derivate des Pyridazinons 37	12
	1.2.5 Rückspaltung der N-Derivate bei der Einwirkung metallorganischer Reagenzien	13
	1.2.6 Sonstige Versuche	14
	1.2.6.1 Ausgehend von Hexamethyl-dihydrophthalsäure	15
	1.2.6.2 Ausgehend von Hexamethyl-5-benzoyl-cyclo-hexadien-1.3-carbonsäure-6-methylester 38 .	16
	1.2.6.3 Ausgehend von Hexamethyl-dihydrophthal-säureanhydrid 35	16

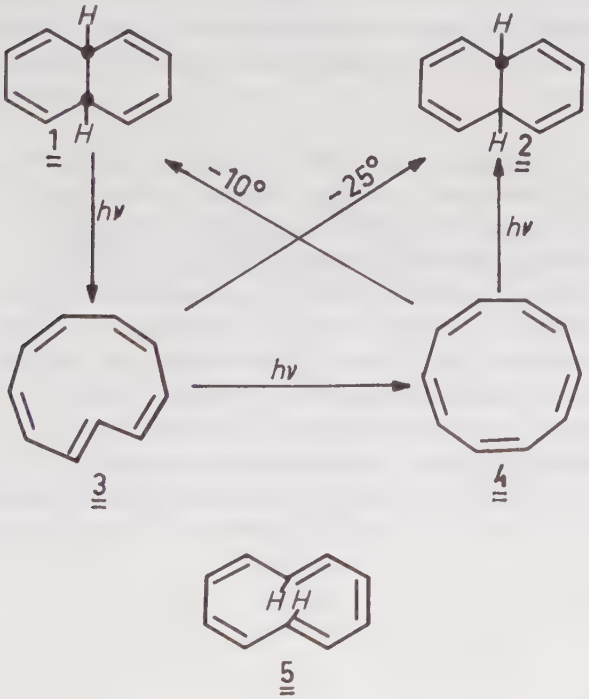
1.2.6.4 Ausgehend von Hexamethyl-bicyclo [2.2.0] hexen-5-syn-cis-dicarbonsäure 49 bzw. deren Anhydrid 50 17
1.2.6.5 Ausgehend von Hexamethyl-anti-cis-5.6-diacetyl-bicyclo [2.2.0] hexen-2 53 18
1.2.6.6 Ausgehend vom Ozonid des Octamethyl-syn-tricyclo [4.2.0.0$^{2.5}$] octadien-3.7 57 19
1.2.6.7 Ausgehend von 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin 20
1.2.6.8 Ausgehend von Octamethyl-3.4-diaza-anti-tricyclo [4.4.0.0$^{7.10}$] decatrien-2.4.8 63. 20
1.2.6.9 Umsetzung des Pyridazinons 37 mit Phosphoroxychlorid und MEERWEIN-Reagenz 21
1.3 Versuche zur Darstellung eines Tetraaza [10] annulens 22
1.3.1 Vorbemerkung 22
1.3.2 Versuch zur Darstellung eines 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofurans 72 23
1.3.3 Inverse DIELS-ALDER-Synthese von Diphenyltetrazin 59 mit 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofuranen 72 24
1.3.4 Reduktion des Diozonids 79 von Hexamethyldewarbenzol zum Diketo-ozonid 80 26
1.3.5 Reaktion des Diketo-ozonids 80 mit Hydrazin . 27
1.4 Diskussion der Ergebnisse 31
2 Direkter Nachweis der Existenz von Tetramethylcyclobutadien 32
2.1 Vorbemerkung 32
2.2 Darstellung von Octamethyl-3.4-diaza-anti-tricyclo [4.4.0.0$^{7.10}$] decatrien-2.4.8 96 33
2.3 Photolyse von 96 bei Raumtemperatur 35
2.4 Photospaltung von 96 in einer Matrix bei -196°C 36
2.5 Direkter UV-spektroskopischer Nachweis des Tetramethyl-cyclobutadiens 37
2.6 Diskussion der Ergebnisse 37

3 Ein Beitrag zum Tetrahedran-Problem 42
3.1 Vorbemerkung 42
3.2 Ag^+ - katalysierte Isomerisierung des Ozonids 57 43
3.3 Säurekatalysierte Isomerisierung des Ozonids 57 45
3.4 Photofragmentierung des Bicyclobutan-Derivates 48
3.5 Versuche zur Darstellung des cyclischen Azins 110 49
3.6 Diskussion der Ergebnisse 52
4 Über die Stereoselektivität der Reduktion von Ozoniden mit Lithiumaluminiumhydrid 55
4.1 Vorbemerkung 55
4.2 Stereochemie der Reduktion des syn-Ozonids 57 . 55
4.3 Stereospezifische Bildung cyclischer Äther durch S_Ni - Reaktionen 58
4.4 Bildung eines cyclischen Ketals bzw. Acetals unter Konfigurationserhalt 58
4.5 Stereochemie der Reduktion des anti-Ozonids 94 59
4.6 Anreicherung eines optischen Antipoden des racemischen Alkohols 119 durch asymmetrische Induktion 62
4.7 Diskussion der Ergebnisse 64
C Zusammenfassung 66
D Experimenteller Teil 69
E Literaturverzeichnis 106
F Spektren 111

A Einleitung und Problemstellung

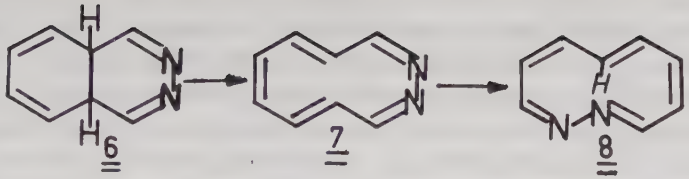
9.10- Dihydronaphthalin ist ein Vertreter der in jüngster Zeit intensiv untersuchten $(CH)_{10}$- Kohlenwasserstoffe, die sich durch vielfältige Umwandlungen auszeichnen. Entsprechend der Voraussage durch die HÜCKEL - Regel kann 9.10- Dihydronaphthalin durch eine elektrocyclische Ringöffnung in das nächst höhere "aromatische" Vinyloge des Benzols, das Cyclodecapentaen, übergehen.

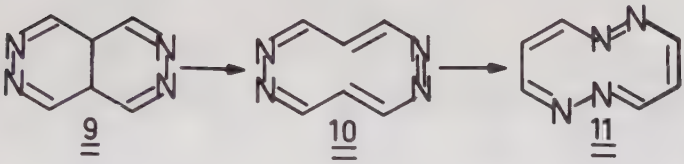
Sowohl E. E. van TAMELEN[1)] als auch S. MASAMUNE[2)] berichten über photochemisch ausgelöste Valenzisomerisierungen des cis- bzw. trans- 9.10- Dihydronaphthalins zum [10] Annulen. Im folgenden Schema sind die von MASAMUNE diskutierten Übergänge zwischen den Valenzisomeren wiedergegeben.



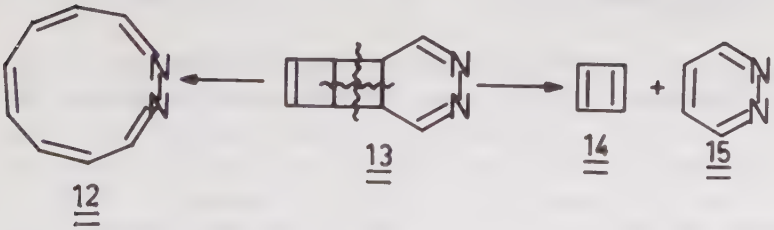
Die Photolyse von 1 führt über das primäre Ringöffnungsprodukt 3 zum all- cis- Cyclodecapentaen 4, auf dessen intermediäres Auftreten ein temperaturabhängiges NMR-Signal hinweist. Schon bei -10°C isomerisiert sich diese Verbindung zum Ausgangsprodukt 1.
Van TAMELEN bestrahlt die trans- Verbindung 2 und diskutiert neben 4 auch das andere mögliche Ringöffnungsprodukt 5 mit zwei trans- Doppelbindungen.
Aus den Untersuchungen beider Autoren geht hervor, daß das [10] Annulen eine sehr instabile Spezies sein muß. Der Grund hierfür liegt darin, daß dieses Molekül nicht eben gebaut sein kann. Im Falle der all- cis- Verbindung hätte die völlige Einebnung eine Winkeldeformation von 120° auf 144° zur Folge, was zu einer erheblichen Ringspannung Anlaß geben würde.
Die trans- trans- Anordnung 5 kann sich wegen der sterischen Wechselwirkung der beiden nach innen stehenden H-Atome nicht einebnen. So kommt es in keinem der beiden Ringe zu einer für eine Stabilisierung ausreichenden Überlappung der p-Orbitale.

Aza-[10] annulene vom Typ 8 oder 11 könnten wegen des Fehlens der sterischen Abstoßung der zwei nach innen stehenden H-Atome relativ eben sein und daher aromatischen Charakter besitzen. Ausgehend von der Annahme, daß Stickstoffanaloge des 9.10- Dihydronaphthalins, z.B. 6 oder 9, über die primären Ringöffnungsprodukte 7 bzw. 10 in die sterisch günstigeren Konformeren ohne transannulare Wechselwirkung übergehen könnten, ist es Ziel dieser Arbeit, Diaza- oder Tetraaza- Derivate des 9.10- Dihydronaphthalins zu synthetisieren und deren thermisches und photochemisches Verhalten zu studieren.



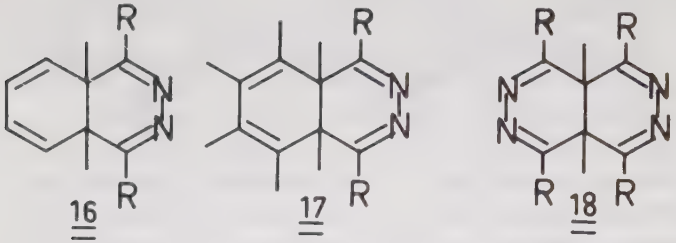


Ein anderes Konzept zur Darstellung eines isolierbaren [10] Annulens geht von dem tricyclischen Azin 13 aus. Analog zur Synthese des [16] Annulens durch Photospaltung des [2 + 2] - Cyclodimeren von Cyclooctatetraen[3] könnte die zweifache Ringöffnung zum Diaza-[10] annulen 12 führen.



Eine interessante Alternative wäre die vertikale Spaltung des mittleren Ringes, die Cycloreversion zum Cyclobutadien 14 und dem Pyridazin 15.

Es ist vorauszusehen, daß die unsubstituierten Verbindungen 6 bzw. 9 nur sehr schwer darzustellen sein würden, weil sie leicht zum entsprechenden Aromaten dehydriert werden oder durch [1.5] - H-Verschiebung isomerisieren könnten. Deshalb wird versucht, diese Reaktionsmöglichkeiten durch den Einbau von Substituenten zu verhindern und die Synthese von Verbindungen des Typs 16, 17 bzw. 18 anzustreben.



B Allgemeiner Teil

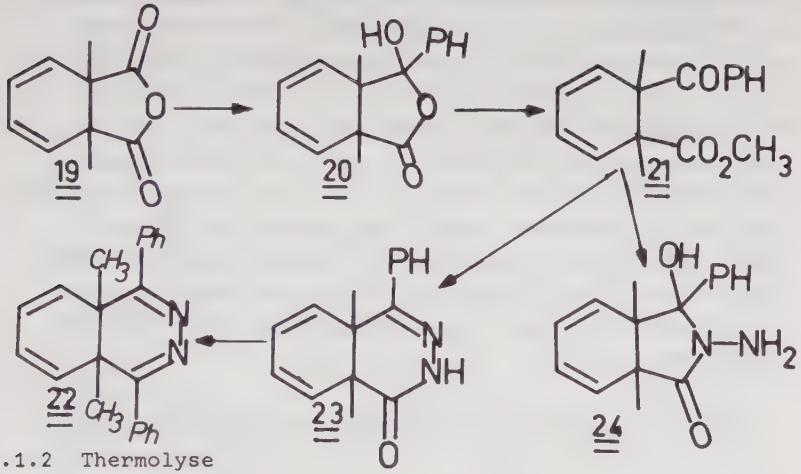
1 Valenzisomerisierungen bei Aza-Derivaten von $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffen

1.1 Darstellung und Thermolyse von 1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatetraen-(2.4.7.9)

1.1.1 Darstellung

Tatsächlich läßt sich das in 9.10-Stellung methylierte Diaza-dihydronaphthalinderivat 22 auf dem im folgenden Reaktionsschema angegebenen Wege darstellen: 1.2-Dimethyl-1.2-dihydrophthalsäureanhydrid[4)] 19 gibt bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid die Pseudosäure 20. Veresterung mit Diazomethan führt zu dem Benzoylester 21, der bei der Kondensation mit Hydrazin neben dem N-Amino-pyrrolidon-Abkömmling 24 das gewünschte Pyridazinon 23 liefert. Setzt man das Pyridazinon 23 mit Phenyllithium um, so erhält man die Verbindung 22.

Die gelbe Substanz schmilzt bei 121°C unter Zersetzung und hat ein UV-Maximum bei 270 nm (Methanol, ε = 15000). Im NMR - Spektrum (CCl_4) erscheinen die beiden Methylgruppen als Singulett bei τ = 8,82; die vier olefinischen Protonen geben ein enges Multiplett bei τ = 4,27 und die aromatischen Protonen ein Multiplett bei τ = 2,5 - 2,9. Das IR - Spektrum (KBr) zeigt zwei intensive Doppelbindungsbanden bei 1520 und 1550/cm.



1.1.2 Thermolyse

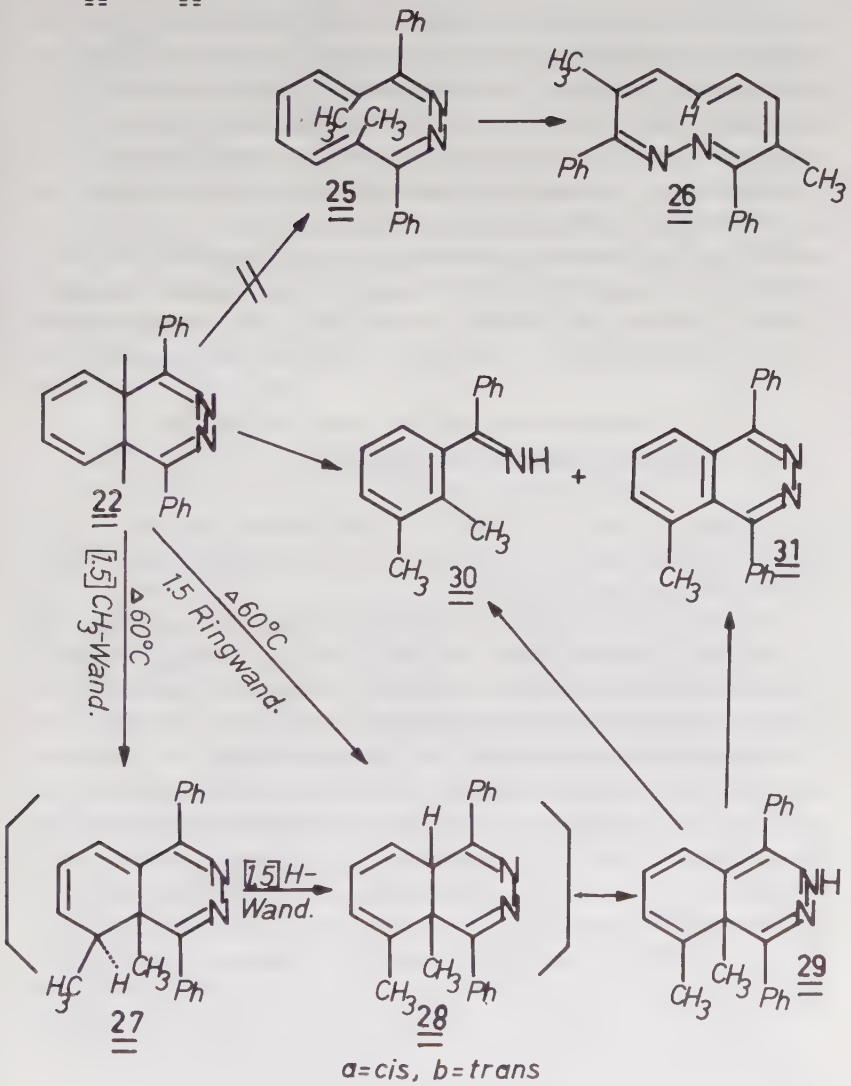
Schon beim Umkristallisieren aus Essigester erweist sich die Substanz 22 als thermisch labil. Wird sie in Toluol oder o-Dichlorbenzol fünf Stunden auf 100°C erhitzt, dann kann man 83% 2.3-Dimethyl-benzophenonimin 30 und 14% 5-Methyl-1.4-diphenyl-phthalazin 31 isolieren. Daneben läßt sich im flüssigen Anteil des Thermolysats eine bezüglich 30 äquimolare Menge Benzonitril gaschromatographisch nachweisen. Das Imin 30 schmilzt bei 65°C und ist identisch mit einer aus 2.3-Dimethylbenzo-nitril synthetisierten Probe, deren Hydrolyse zu authentischem 2.3-Dimethyl-benzophenon führt.

Die Stellung der Methylgruppe in 31, Fp. = 206°C, ist durch eine unabhängige Synthese[5] dieser Verbindung aus 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin und 3-Methyl-dehydrobenzol (dargestellt aus 3-Methyl-anthranilsäure) sichergestellt. Wird die Thermolyse bei 60°C in Benzol durchgeführt, dann ist nach 10 Stunden kein Ausgangsprodukt mehr, aber auch noch kein 30 oder 31 vorhanden. Es läßt sich ein gelbes Zwischenprodukt nachweisen, das jedoch zu instabil ist, um analysenrein in Substanz erhalten werden zu können. Im IR - Spektrum (CCl_4) liegen zwei NH-Banden bei 3290 und 3430/cm, das NMR - Spektrum (Pyridin) weist zwei Methylgruppensignale auf, eines als scharfes Singulett bei einem um 0,06 ppm höheren, das andere als schwach verbreiterte Bande bei einem um 0,26 ppm tieferen τ - Wert als das entsprechende Signal im Spektrum von 22. Dies deutet darauf hin, daß das zu 22 isomere Zwischenprodukt 29 auftritt, welches oberhalb 60°C durch Abspaltung von Benzonitril in 30 oder unter formalem Verlust von Methan in 31 übergehen kann.

1.1.2.1 Mechanismus der thermischen Umwandlung

Für die Bildung von 29 gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder es tritt, da zwei doppelt allylständige Methylgruppen vorliegen, im ersten Reaktionsschritt eine sigmatrope [1.5] - Methylgruppenverschiebung zu 27 mit nachfolgender [1.5] - H-Verschiebung zu 28 ein, wodurch ein H-Atom und eine Methylgruppe ihre Plätze tauschen. Oder 22 geht durch eine [1.5] - Wanderung des stickstoffhaltigen Ringes direkt in 28 über. Unter der Voraussetzung eines suprafacialen, mit Retention am wandernden Kohlenstoffatom verbundenen Verlaufs müßte im ersten Fall 28b mit trans-verknüpften Ringen, im zweiten Fall das cis-Isomere 28a entstehen.

Tautomerie von 28 führt zum Zwischenprodukt 29, das dann zu 30 und 31 fragmentiert.



1.1.2.2 Versuche zum Nachweis der Zwischenstufe 29

Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, 29 als reine kristalline Verbindung zu isolieren. Zwar kann bei 60°C das Ausgangsprodukt 22 in das isomere Zwischenprodukt 29 übergeführt werden, ohne daß die Folgeprodukte 30 und 31 auftreten, jedoch bleibt nach dem raschen Abziehen des Lösungsmittels ein empfindliches gelbes Öl zurück, das im Kühlschrank nicht kristallisiert.
Beim Versuch, 29 mit Tetracyanäthylen als stabiles DIELS-ALDER-Addukt abzufangen, wird keine definierte Verbindung isoliert. Auch ein N-Benzoylderivat nach Art einer EINHORN-Reaktion (Umsetzung in Pyridin) läßt sich nicht darstellen.

1.1.2.3 Lösungsmittelabhängigkeit des Verlaufs der thermischen Spaltung von 22

Die Thermolyse von 22 führt in verschiedenen Lösungsmitteln zu denselben Produkten 30 und 31. Sie bilden sich in wechselndem Verhältnis.
In Pyridin entstehen 35% Imin 30 und 42% Phthalazin 31.
In o-Dichlorbenzol werden 83% Imin und 14% Phthalazin gebildet. Wenn die Basizität des Pyridins für die bevorzugte Bildung von 31 verantwortlich ist, so sollte auch in o-Dichlorbenzol dann mehr 31 entstehen, wenn eine Base zugesetzt wird. Die Thermolyse in Gegenwart von Kaliumtert.-butylat verläuft in diesem Sinne. Neben wenig Imin (7,5%) werden jetzt 63% Phthalazin 31 gebildet. Vermutlich handelt es sich bei der Bildung des Phthalazins 31 um eine basenkatalysierte Eliminierung, die wahrscheinlich über das Anion des Zwischenproduktes 29 verläuft[6].

1.1.3 Diskussion der Ergebnisse

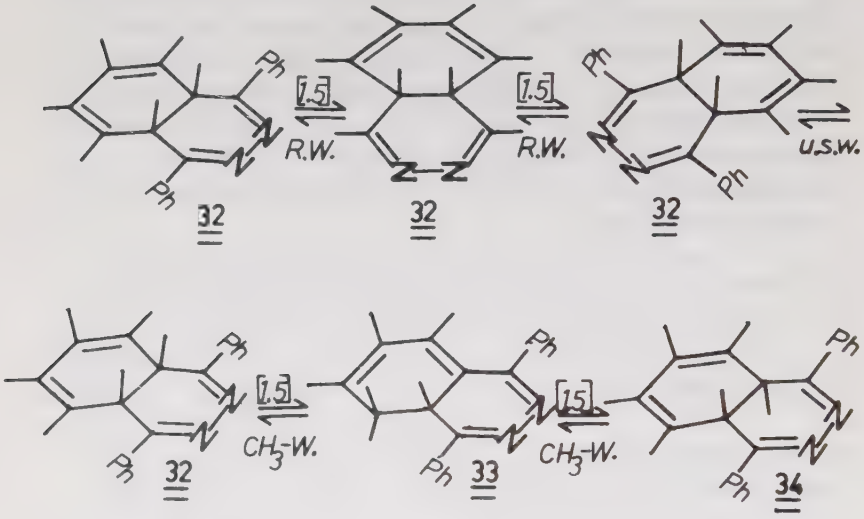
Beim Erhitzen von 22 wird nicht die Ringöffnung zum Diaza-[10]annulen 25 oder 26, sondern eine ungewöhnlich leicht verlaufende [1.5] - Kohlenstoffverschiebung beobachtet. Da das Primärprodukt 28 sofort zum Zwischenprodukt 29 tautomerisiert, ist es nicht möglich zu entscheiden, welcher der beiden diskutierten Mechanismen wirklich abläuft. Die Verschiebung einer Methylgruppe bei 60°C wäre sehr ungewöhnlich[7]; normalerweise wandern Methylgruppen erst bei Temperaturen oberhalb 300°C. Wir geben deshalb der Umlagerung des Ringgerüstes, die an die Skelettumlagerungen bei den Methyl-7.7-dicyan-norcaradienen[8] erinnert, den Vorzug.

1.2 Versuche zur Darstellung von Hexamethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatetraen-(2.4.7.9)

1.2.1 Vorbemerkung

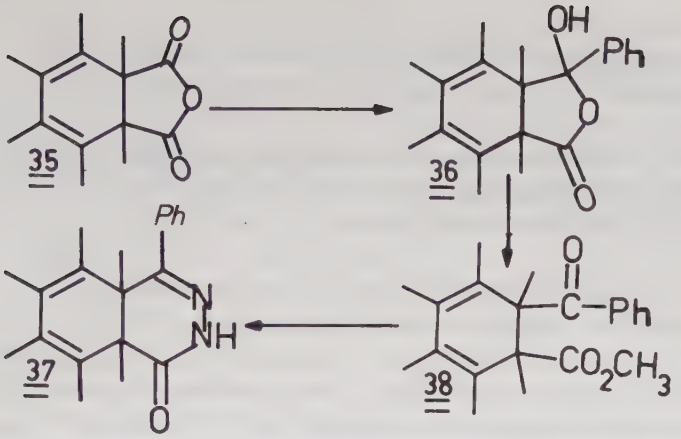
Da die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte sigmatrope Verschiebung einer Methylgruppe nicht prinzipiell ausgeschlossen werden kann, wird versucht; experimentell zu ermitteln, welcher der beiden Mechanismen wirklich zutrifft. Zur Lösung dieser Aufgabe muß verhindert werden, daß das Primärprodukt 28 tautomerisieren kann, weil dieser Teilschritt den Zerfall des Moleküls nach sich zieht.
Es erscheint sinnvoll, auch die vier olefinischen H-Atome durch Methylgruppen zu ersetzen. An der permethylierten Verbindung 32 sollte sich die [1.5] - Ringwanderung des stickstoffhaltigen Ringes zudem durch ein Koaleszenzphänomen zu erkennen geben, weil bei erhöhter Temperatur eine rasche Abfolge von [1.5] - Verschiebungen, die jeweils zu einem mit 32 identischen Molekül führen, ein getrenntes

Registrieren der beiden Methylgruppensorten im NMR - Spektrum nicht mehr zulassen sollten. Im Falle der [1.5] - Methylgruppenverschiebung, die von einer cis-trans-Isomerisierung des Ringsystems begleitet wäre (33 und 34), sollte man unabhängig von der Temperatur immer mehrere Signale für die Methylgruppen finden.



1.2.2 Synthese des Pyridazinons 37

In Analogie zur Synthese von 22 wird zur Darstellung von 37 vom permethylierten Dihydrophthalsäureanhydrid 35 ausgegangen[9], welches mit einem Moläquivalent Phenyllithium in Äther zur Reaktion gebracht wird. Die so erhaltene Pseudosäure 36 liefert mit überschüssigem Diazomethan den Benzoylester 38. Dieser ergibt bei der Kondensation mit Hydrazinhydrat das Pyridazinon 37, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 207 - 208°C. Die Struktur dieser Verbindung folgt vor allem aus den Spektren und der Analogie zu anderen in unserem Arbeitskreis dargestellten Substanzen ähnlichen Baues.



1.2.3 Umsetzung des Pyridazinons 37 mit metallorganischen Reagenzien

Die Umsetzung von 37 mit einem Überschuß Phenyllithium in Äther führt jedoch nicht zu der gewünschten Verbindung 32; das eingesetzte Pyridazinon wird unverändert zurückerhalten. Bei allen weiteren Versuchen, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden, bleibt der Angriff des Carbanions an der Carbonylgruppe von 37 aus. Folgende Parameter werden variiert:

a) Lösungsmittel (THF; Dioxan; 1.2-Dimethoxyäthan; THF mit Tetramethyläthylendiamin; Diäthyläther mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT); 1.2-Dimethoxyäthan mit HMPT)

b) Reagenz (statt Phenyllithium: Methyllithium; n-Butyllithium; tert.-Butyllithium)

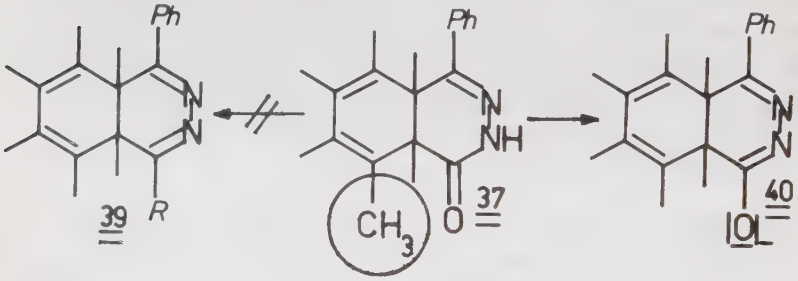
c) Temperatur (statt Raumtemperatur: Siedetemperatur aller angegebenen Lösungsmittel)

Die Resistenz der Verbindung 37 gegenüber diesen stark nucleophilen Reagenzien kann zwei Gründe haben:

a) Nach Ablösung des aciden Protons am Stickstoff entsteht das energiearme Anion 40, welches keine Carbonylaktivität mehr besitzt.

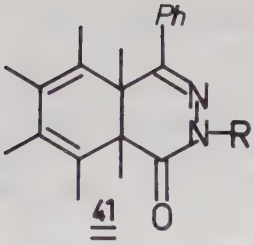
b) Die in 37 eingekreiste Methylgruppe erschwert den Angriff des Reagenzes durch sterische Hinderung.

Das letztere Argument verliert jedoch dadurch an Gewicht, daß die Verbindung sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem THF mit Lithiumaluminiumhydrid nicht reduzierbar ist. Von dem sterisch wenig anspruchsvollen Hydridion sollte man erwarten, daß es an das Reaktionszentrum herantreten kann.



1.2.4 N-Derivate des Pyridazinons 37

Um der Bildung von 40 vorzubeugen, ist es erforderlich, den Amidwasserstoff durch einen Substituenten zu ersetzen, den man anschließend leicht wieder entfernen kann. Es werden vier N-Derivate mit den Substituenten a - d dargestellt:



41

a) R = —$COCH_3$

b) R = —$COC(CH_3)_3$

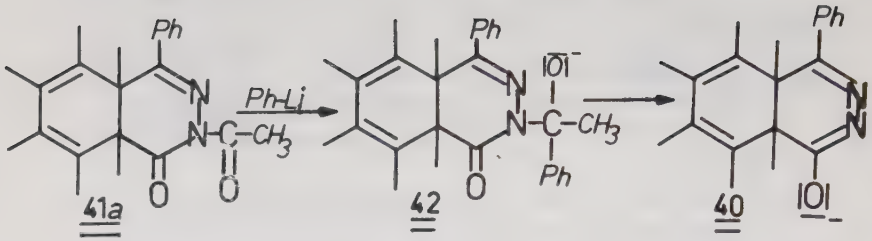
c) R = —$CO_2CH_2CH_3$

d) R = —CH_2–N⟨ ⟩

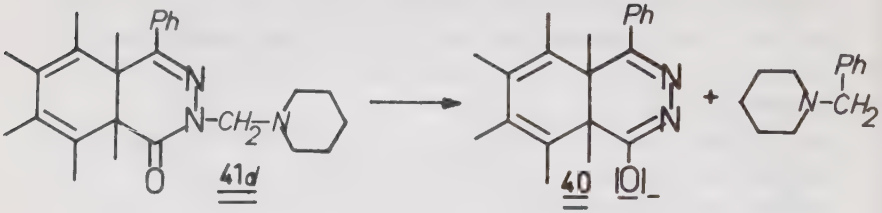
41a (Fp. 102 - 103°C) entsteht beim Erhitzen von 37 mit einem Überschuß Acetanhydrid. Erhitzen von 37 in Pivaloylchlorid liefert 41b, mit Chlorameisensäureester erhält man 41c. Nach Untersuchungen von MUSTAFA[10] reicht die NH-Acidität eines Pyridazinons aus, um den Wasserstoff durch einen Aminomethylrest (MANNICH-Reaktion) zu ersetzen. Diese Reaktion ist auf unser Pyridazinon übertragbar. Mit Piperidin als sekundärem Amin erhält man Verbindung 41d.
Beim Versuch, durch Alkylierung von 37 mit Methyljodid oder Dimethylsulfat am Sauerstoff den entsprechenden Laktimäther darzustellen, wird keine Reaktion beobachtet.

1.2.5 Rückspaltung[11] der N-Derivate bei der Einwirkung metallorganischer Reagenzien

Bei der Einwirkung von Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid auf die N-Derivate wird jedoch in jedem Fall das Pyridazinon 37 quantitativ zurückgebildet. Der Angriff des Reagenzes erfolgt nicht am Ring-Carbonylkohlenstoff, sondern ausschließlich an der Carbonylgruppe des Substituenten. So entsteht aus 41a das Anion 42, welches zu Acetophenon und dem inaktiven Anion 40 fragmentiert.



Die Rückspaltung des MANNICH-Adduktes 41d läßt sich als nucleophile Substitution deuten, wobei das nucleophile Phenylanion das mesomeriestabilisierte Anion 40 verdrängt.



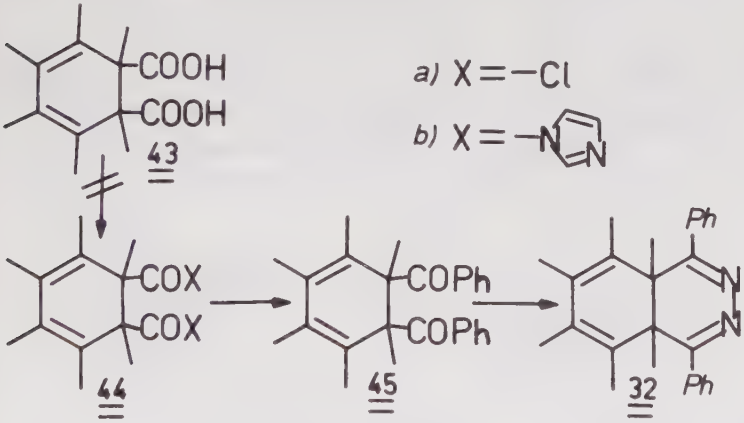
Aussichtsreicher für eine Reaktion mit Phenyllithium scheint das Benzyl- oder Trimethylsilylderivat von 37 zu sein. Es gelingt jedoch nicht, eines dieser Derivate darzustellen.

1.2.6 Sonstige Versuche

Im folgenden wird über eine Reihe weiterer Versuche zur Darstellung einer Verbindung vom Typ 39 berichtet.

1.2.6.1 Ausgehend von Hexamethyl-dihydrophthalsäure 43

Eine Möglichkeit für die Synthese von 32 wird darin gesehen, Hexamethyl-dihydrophthalsäure 43 zunächst in das reaktive Säurechlorid 44a oder in das Bis-imidazolid 44b umzuwandeln, um dann diese Derivate mit Phenylanionen in die Dibenzoylverbindung 45 zu überführen, deren Kondensation mit Hydrazin dann Verbindung 32 ergeben sollte. Das Bestreben der Dicarbonsäure 43 zur Ausbildung des intramolekularen Anhydrids 35 vereitelte jedoch die Darstellung der Derivate 44a und 44b. Mit Phosphorpentachlorid oder N,N'-Thiocarbonyl-di-imidazol[12] wird lediglich ein Mol Wasser gebunden, wobei das Anhydrid 35 entsteht, das auch unter verschärften Bedingungen nicht mehr mit den genannten Reagenzien reagiert.

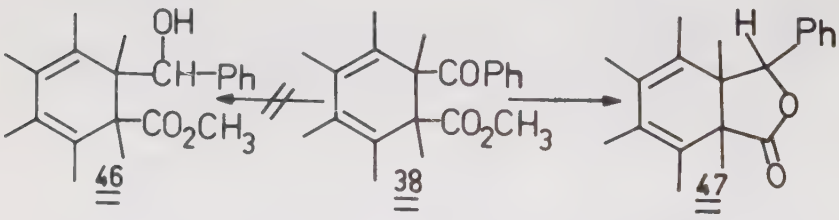


Cyclopropan-1.2-dicarbonsäuren[13] oder Cyclobuten-1.2-dicarbonsäuren können mit vier Moläquivalenten Methyllithium bzw. Phenyllithium in die entsprechenden cis-Diketone übergeführt werden. Bei der Umsetzung der Dicarbonsäure 43 mit überschüssigem Phenyllithium wird jedoch nicht das Diketon 45, sondern Hexamethylbenzol und Benzophenon gebildet.

Mit genau vier Moläquivalenten wird nur ein Teilumsatz der Säure unter Bildung von Hexamethylbenzol beobachtet.

1.2.6.2 Ausgehend von Hexamethyl-5-benzoyl-cyclohexadien-1.3-carbonsäure-6-methylester 38

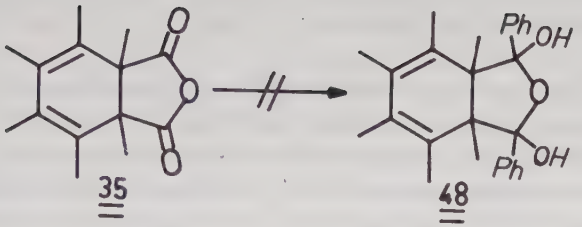
Beim nächsten Versuch zur Darstellung des Diketons 45 wird vom Benzoylester 38 ausgegangen. Die erfolgreiche Umwandlung der Estergruppe in eine Benzoylgruppe hat den Schutz der schon vorhandenen Benzoylgruppe zur Voraussetzung. Hierzu scheint die selektive Reduktion der Benzoylgruppe mit Natriumborhydrid zur Benzhydrolfunktion geeignet. Doch statt des erwarteten Reduktionsproduktes 46 wird in 95 proz. Ausbeute das Lakton 47 isoliert, welches sich für die Synthese von 45 als ungeeignet erweist.



46 38 47

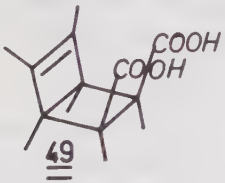
1.2.6.3 Ausgehend von Hexamethyl-dihydrophthalsäureanhydrid 35

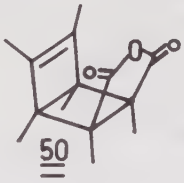
Bei der Umsetzung von Hexamethyl-dihydrophthalsäureanhydrid mit zwei Moläquivalenten Phenyllithium kann durch die Reaktion der primär entstehenden Pseudosäure 36 mit einem zweiten Molekül Phenyllithium das Hydrat 48 der Dibenzoylverbindung entstehen. Die Behandlung des Anhydrids 35 führt jedoch nicht zu dem erwarteten Hydrat 48; neben etwas Hexamethylbenzol, dessen Entstehung nicht unmittelbar einzusehen ist, Ausgangsprodukt und Pseudosäure 36, werden Produkte mit geminalen Phenylgruppen gebildet.

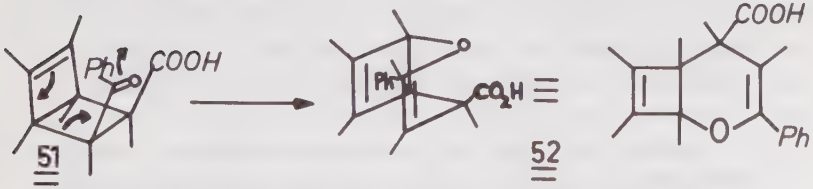


1.2.6.4 Ausgehend von Hexamethyl-bicyclo [2.2.0] hexen-5-syn-cis-dicarbonsäure 49 bzw. deren Anhydrid 50

Es wird versucht, die bicyclische Dicarbonsäure 49 mit Phenyllithium in die entsprechende Dibenzoylverbindung zu überführen, deren Ringöffnungsprodukt eine geeignete Vorstufe für den Heterocyclus 32 darstellen würde. Die Säure reagiert jedoch mit Phenyllithium nicht im gewünschten Sinne. Ihr Anhydrid 50 reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in THF primär unter Bildung der Benzoylcarbonsäure 51, die sofort durch eine Oxa-Cope-Umlagerung in die Verbindung 52 übergeht.



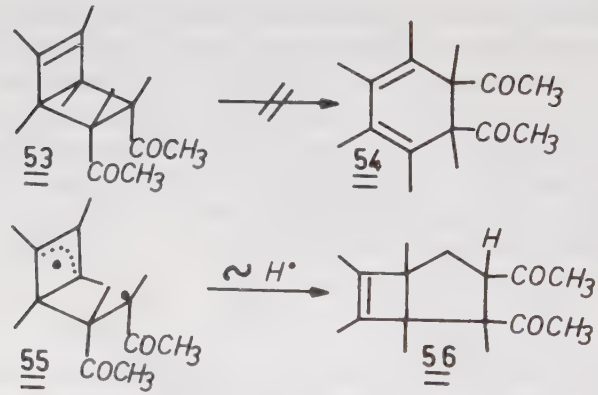




Beim Versuch, durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Benzol mit dem Anhydrid 50 die Benzoylcarbonsäure 51 darzustellen, wird quantitativ Hexamethylbenzol gebildet.

1.2.6.5 Ausgehend von Hexamethyl-anti-cis-5.6-diacetyl-bicyclo [2.2.0] hexen-2 53

Nach R. CRIEGEE und H.-G. FISCHER[14] erhält man beim Erhitzen des anti-konfigurierten Diketons 53 auf 220°C ein isomeres Diketon, dessen Spektren sich mit Struktur 54 nicht vereinbaren lassen. Bei der Nacharbeitung ergeben sich Hinweise dafür, daß anstelle der Ringöffnung zu 54 eine Ringerweiterung zu 56 stattfindet. Die Spaltung des Cyclobutanringes in 53 ist offenbar wegen der Entstehung zweier Allylradikale stark begünstigt. Das Diradikal 55 kann sich dann nach einer [1.2]- Wasserstoffwanderung zu dem Diketon 56 stabilisieren.

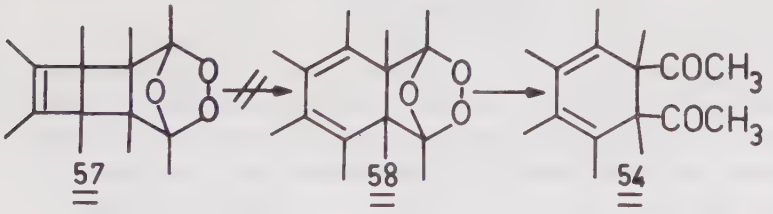


Die Bildung des Diradikals 55 könnte eventuell vermieden werden, wenn vor der thermischen Isomerisierung die beiden Ketogruppen in Ketale umgeformt wären. Dann könnte nur noch das Radikalzentrum am Cyclobutenring stabilisiert werden; und vielleicht wäre dann für die homolytische Spaltung eine so hohe Temperatur erforderlich, daß vorher die Aktivierungsschwelle für die Konkurrenz-Reaktion - nämlich die symmetrieverbotene Cyclobuten-Ringöffnung - erreicht würde. Leider führen in diesem Fall die üblichen Methoden zur Darstellung von Ketalen zu keiner definierten Verbindung.

Eine weitere Möglichkeit, die Ringöffnung zum Cyclohexadienderivat zu begünstigen, besteht in der Reduktion des Diketons 53 zum Alkohol, dessen Valenzisomerisierung und einer anschließenden Rückoxydation zum Diketon. Zwar verläuft die Pyrolyse der Alkohole nicht im gewünschten Sinne. Aber immerhin ist die Reduktion des Diketons 53 mit Lithiumaluminiumhydrid mit interessanten stereochemischen Konsequenzen verbunden und wird daher in Kapitel 4 getrennt abgehandelt.

1.2.6.6 Ausgehend vom Ozonid des Octamethyl-syn-tricyclo $[4.2.0.0^{2,5}]$ octadien-3,7 57

Beim nächsten Versuch zur Darstellung des Diketons 54 wird von dem Ozonid 57 ausgegangen. Beim Erhitzen beobachtet man keine Ringöffnung des Cyclobutenringes. Erst oberhalb 180°C färbt sich die Substanz dunkel, wobei Acetanhydrid freigesetzt wird. Anschließend läßt sich im festen Rückstand neben Ausgangsozonid nur Hexamethylbenzol nachweisen. Beim Behandeln von 57 mit Bortrifluoridätherat entsteht schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ Hexamethylbenzol.

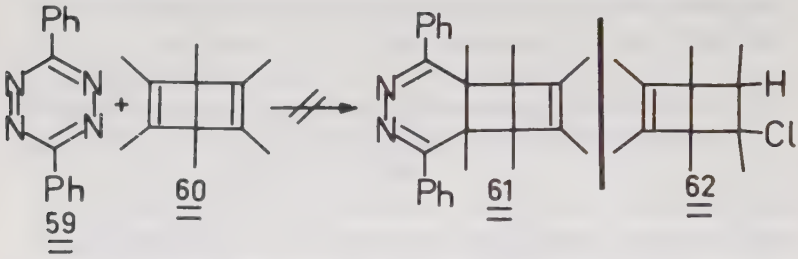


57 58 54

Über den Versuch, das Ozonid 57 in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators ($AgBF_4$) zu isomerisieren, wird in Kapitel 3 berichtet.

1.2.6.7 Ausgehend von 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin 59

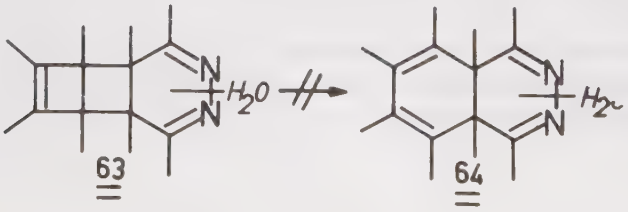
Eine inverse DIELS - ALDER-Reaktion des Diphenyl-tetrazins 59 mit Hexamethyldewarbenzol 60 zum Addukt 61 läßt sich nicht durchführen; die erforderlichen Temperaturen sind zu hoch, so daß vorher das Hexamethyldewarbenzol zum Hexamethylbenzol isomerisiert.



Um bei höherer Temperatur arbeiten zu können, wird statt des Hexamethyldewarbenzols 60 sein HCl-Addukt[15] 62 eingesetzt, da dieses nicht aromatisieren kann. Anschließende Dehydrohalogenierung kann zu dem gewünschten Produkt 61 führen. Doch auch 62 gibt mit dem Tetrazin 59 beim Erhitzen kein definiertes Produkt.

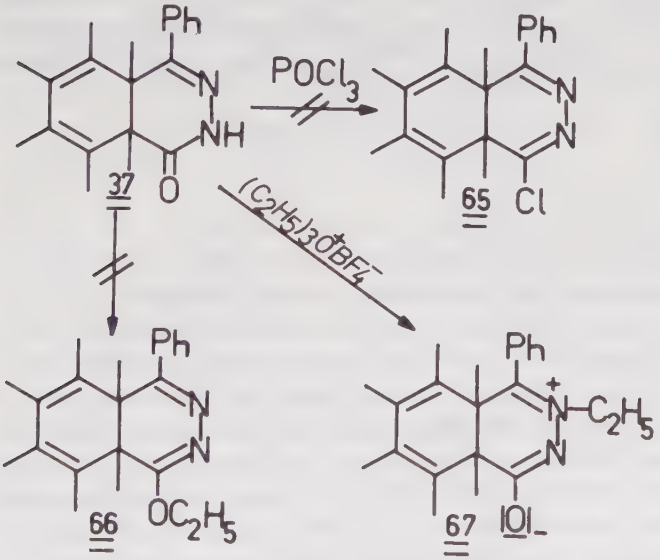
1.2.6.8 Ausgehend von Octamethyl-3.4-diaza-anti-tricyclo [4.4.0.$0^{7.10}$] decatrien-2.4.8 63

Die Verbindung 63, deren Synthese und photochemisches Verhalten in Kapitel 2 aufgezeigt werden, geht beim Erhitzen nicht in das isomere Diaza-dihydro-naphthalin-Derivat 64 über. Am Schmelzpunkt (172°C) beginnt sich die Substanz zu zersetzen, wobei ein braunes Öl komplexer Zusammensetzung entsteht.



1.2.6.9 Umsetzung des Pyridazinons 37 mit Phosphoroxychlorid und MEERWEIN-Reagenz

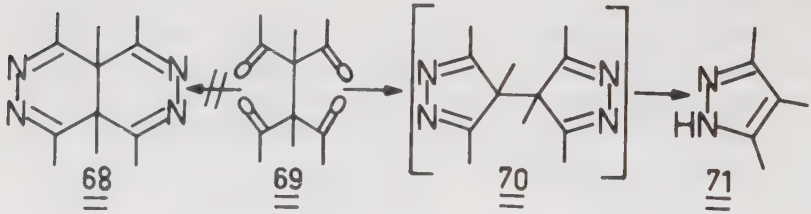
Es ist bekannt, daß Pyridazinone mit Phosphoroxychlorid in Chlorpyridazine[16] übergehen. Beim Behandeln des Pyridazinons 37 mit Phosphoroxychlorid wird jedoch nicht das erwartete Azin 65 gebildet. Offenbar gelingt diese Reaktion nur, wenn Pyridazine entstehen können.
Eine weitere Möglichkeit zur direkten Erzeugung eines cyclischen Azins aus dem Pyridazinon 37 besteht in der Alkylierung am Sauerstoff durch Triäthyloxonium-tetrafluoroborat (MEERWEIN-Reagenz). Bei dieser Reaktion wird jedoch das tertiäre Stickstoffatom quaterniert. Wir vermuten, daß es sich bei dem Produkt um das Zwitterion 67 handelt.



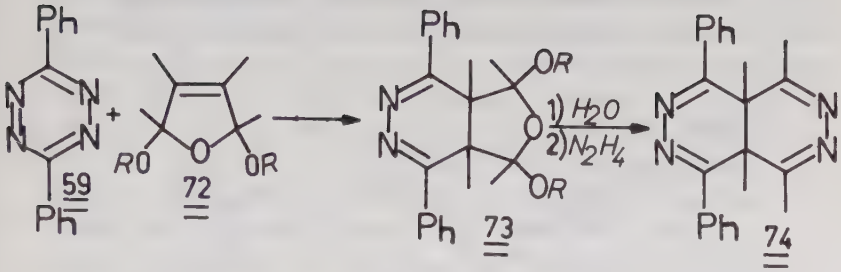
1.3 Versuche zur Darstellung eines Tetraaza-[10] annulens

1.3.1 Vorbemerkung

Versuche von G. MAIER und M. STRASSER[17] zeigen, daß es nicht möglich ist, durch Kondensation von 2.2.3.3-Tetraacetylbutan 69 mit Hydrazin das 3.4.8.9-Tetraaza-1.2.5.6.7.10-hexamethyl-bicyclo [4.4.0] decatetraen-2.4.7.9 68 darzustellen, dessen Ringöffnung zum entsprechenden Tetraaza- 10 annulen führen sollte. Die Reaktion verläuft nicht unter Bildung von zwei Sechsringen, sondern es entsteht über das Primärprodukt 70 mit zwei Fünfringen Trimethylpyrazol 71.



Zur Darstellung eines Vertreters vom Verbindungstyp 9 stehen zwei weitere Möglichkeiten zur Diskussion. Symmetrische Tetrazine reagieren mit Dienophilen im Sinne einer DIELS-ALDER-Reaktion mit inversem Elektonenbedarf[18], wobei unter Stickstoffverlust Dihydropyridazine in guter Ausbeute entstehen. Zur Erzeugung eines Derivates von 9 muß man z.B. 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin 59 mit einem 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofuran 72 zur Reaktion bringen. Würde dabei das cyclische Ketal 73 entstehen, so sollte dessen Verseifung zum Diketon und anschließende Kondensation mit Hydrazin zu Verbindung 74 führen.

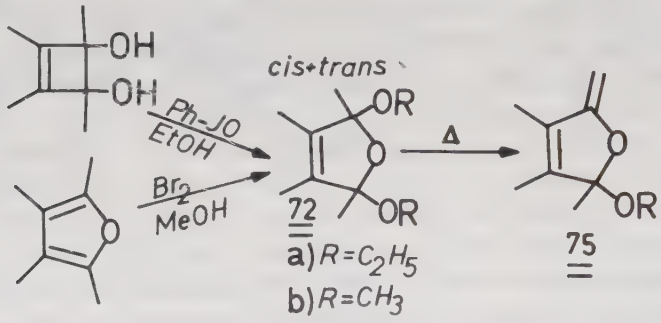


Die Methylgruppen anstelle von H-Atomen in den Positionen 3 und 4 des Furans sind erforderlich wegen der zu befürchtenden Dehydrierung zum aromatischen Pyridazin. Außerdem sollten sie die reagierende Doppelbindung elektronenreicher und damit für den inversen DIELS-ALDER-Prozeß geeigneter machen.

1.3.2 Versuch zur Darstellung eines 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofurans 72

Bei dem von R. CRIEGEE und Ch. JAHN[19] durchgeführten Versuch, Diacetylbuten (3.4-Dimethyl-3-hexen-2.5-dion) durch Spaltung von 1.2.3.4-Tetramethyl-cis-cyclobutendiol-1.2 mit Jodosobenzol in Äthanol darzustellen, ist wahrscheinlich Verbindung 72 (R = C_2H_5) entstanden. Bei der Nacharbeitung wird vor der Destillation des Rohproduktes ein NMR - Spektrum aufgenommen, das auf ein Gemisch aus Jodbenzol und den cis-trans-Isomeren von 72 schließen läßt. Durch Destillation unter milden Bedingungen wird das Jodbenzol zum größten Teil abgetrennt, jedoch tritt im Destillat eine neue Verbindung auf, deren Anteil um so größer wird, je höher die Temperatur und je länger die Destillationsdauer sind.

Im NMR - Spektrum macht sie sich durch zwei Dubletts bei τ = 5,9 und 6,25 bemerkbar, was auf eine exocyclische Doppelbindung hinweist und mit Struktur 75 in Einklang steht.



Daneben wird Tetramethylfuran[20] mit Brom in Methanol umgesetzt[21], wobei Verbindung 72 (R = CH_3) als cis-trans-Isomerengemisch erhalten wird. Diese Substanz eliminiert ebenfalls leicht ein Mol Alkohol zum entsprechenden Enoläther mit einer exo-cyclischen Doppelbindung, wodurch die Reindarstellung der Ketale unmöglich gemacht wird. Bei der Reinigung durch präparative Gaschromatographie (5m Silikon, 110°C) wird der Enoläther quantitativ gebildet.

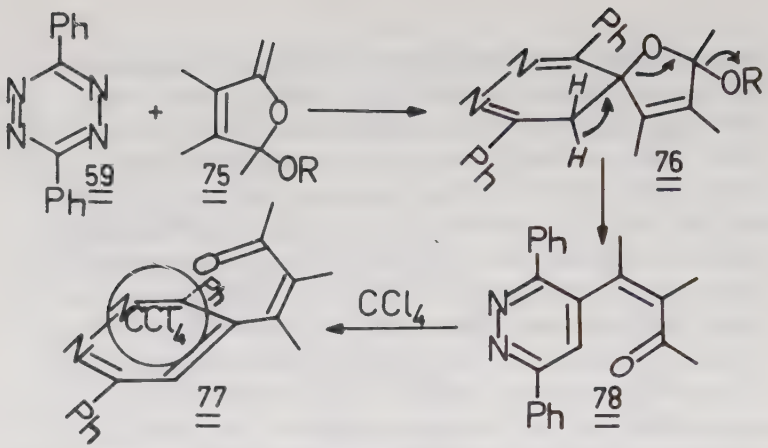
1.3.3 Inverse DIELS-ALDER-Synthese von Diphenyl-tetrazin 59 mit 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofuranen 72

Schon ein orientierender Vorversuch, bei dem unsubstituiertes 2.5-Dimethoxy-2.5-dihydrofuran mit Diphenyltetrazin umgesetzt wird, verlangt für die Reaktion so hohe Temperaturen, daß kein definiertes Produkt isoliert werden kann. Deshalb ist die Aussicht, mit 72 das gewünschte Addukt 73 zu bekommen, gering.

Wegen der beschriebenen Komplikation bei der Isolierung der Ketale 72a und 72b wird die Umsetzung des roten Diphenyl-tetrazins mit einem Überschuß Rohketal zunächst unter milden Bedingungen in Methylenchlorid versucht. Doch selbst nach mehrtägigem Erwärmen auf 40°C entfärbt sich die Lösung nicht. Es stellt sich heraus, daß erst oberhalb von 120°C eine Reaktion mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, wenn das Ketal-Gemisch selbst als Lösungsmittel dient. Als äußere Zeichen der Reaktion treten Gasentwicklung (N_2) und Entfärbung auf. In beiden Fällen läßt sich aus dem Reaktionsgemisch in guter Ausbeute eine blaßgelbe Substanz isolieren, die aus CCl_4 als büschelige Nadeln vom Fp. 110°C, aus Äther dagegen als derbe, bei 113°C schmelzende Quader auskristallisiert.
Die Analysenergebnisse der beiden Substanzen weichen stark voneinander ab. Werden die Nadeln auf 100°C im Vakuum erhitzt, so schmilzt die Substanz anschließend bei 113°C und ergibt dieselben Analysenwerte wie eine aus Äther umkristallisierte Probe.

Dieses Verhalten ist auf eine Adduktbildung der Substanz mit CCl_4 im Verhältnis 1 : 1 zurückzuführen. Wahrscheinlich hat das kugelig gebaute CCl_4-Molekül gerade die richtige Größe, um auf die in Formel 77 wiedergegebene Art eingebaut zu werden; schwache Dipolwechselwirkungen können für die Adduktbildung mitverantwortlich sein.

Das IR - Spektrum (KBr) von 78 zeigt Banden bei 1680/cm (α,β - ungesättigte Carbonylschwingung), 1630/cm (C=C-Doppelbindung),1570 und 1580/cm für die C=N-Doppelbindung. Im NMR - Spektrum treten zwei schwach verbreiterte Singuletts bei τ = 8,20 (6 H) und 8,33 (3 H), außerdem drei Multipletts zwischen τ = 2,8 - 1,8 (11 H) auf. Das UV - Spektrum (Methanol) weist ein Maximum bei 265 nm (ε = 29400) auf, und die Analyse ergibt die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O$. Alle Informationen sprechen für Verbindung 78.

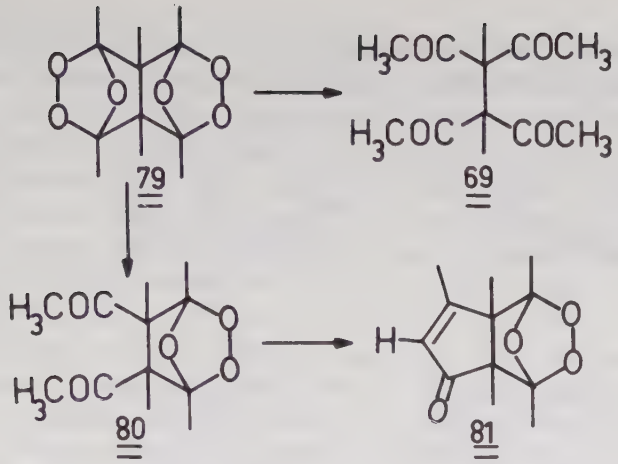


Da in Verbindung 72 die cyclische Doppelbindung zu wenig reaktiv ist, bildet sich bei erhöhter Temperatur offenbar zuerst der Enoläther 75, der dann ausschließlich mit seiner wesentlich reaktiveren exo-cyclischen Doppelbindung die DIELS-ALDER-Reaktion mit Diphenyl-tetrazin eingeht, wobei über das nicht faßbare Zwischenprodukt 76 das stabile Pyridazinderivat 77 bzw. 78 entsteht.

1.3.4 Reduktion des Diozonids 79 von Hexamethyldewarbenzol zum Diketon 80

Eine Alternative zu G.MAIER und M. STRASSERS Versuch einer Synthese von 68 ist der sukzessive Aufbau des heterocyclischen Ringsystems. Während die Reduktion des Diozonids 79 nach einer Methode von L. HORNER[22] mit zwei Moläquivalenten Triphenylphosphin (TPP) zum Tetraacetylbutan 69 führt, sollte man bei Anwendung von einem Moläquivalent TPP das Diketon 80 mit einer intakten Ozonidbrücke erhalten.

Neben Ausgangsprodukt und öligen Anteilen kann in 35 proz. Ausbeute die Verbindung 80 (derbe Kristalle vom Fp. 114 - 115°C) gewonnen werden.

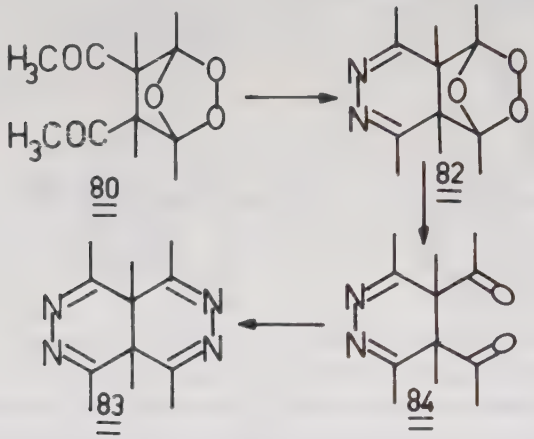


Das IR - Spektrum zeigt eine intensive Ketobande bei 1700/cm, das NMR - Spektrum drei Singuletts bei τ = 8,02 (Acetylgruppen), 8,43 (Methylgruppen an der Ozonidbrücke) und 8,63 (mittlere Methylgruppen) im Verhältnis 1 : 1 : 1. Da sich die R_F-Werte von 79 und 80 an Kieselgel kaum unterscheiden, wird die Auftrennung des Rohproduktes an neutralem Aluminiumoxid versucht. Dabei erfährt das Diketon 80 durch intramolekulare Aldoladdition einen Ringschluß unter Bildung des α,β - ungesättigten Fünfringketons 81, welches bei 125 - 126°C schmilzt. Zwei charakteristische IR-Banden liegen bei 1690 und 1618/cm. Im NMR - Spektrum ($CDCl_3$) treten vier Singuletts für je eine Methylgruppe bei τ = 8,88; 8,74; 8,46 und 8,38 auf, daneben ein Dublett bei τ = 7,83 (J = 1,5 Hz) und ein Quartett bei τ = 3,95 (J = 1,5 Hz).

1.3.5 Reaktion des Diketons mit Hydrazin

Es ist beabsichtigt, das Diketon 80 mit Hydrazin in das Dihydropyridazin 82 zu überführen. Anschließende Reduktion der verbliebenen Ozonidfunktion mit Triphenylphosphin sollte zu dem Diketon 84 führen; erneute Kondensation mit Hydrazin könnte dann die Tetraaza-Verbindung 83 ergeben.

Durch diesen Umweg über zwei Kondensationsstufen würde die Bildung einer Pyrazol-Zwischenstufe verhindert.

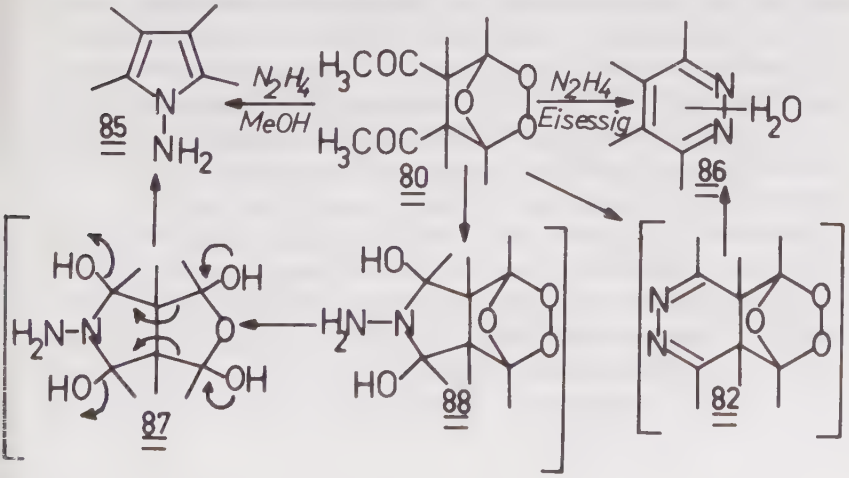


Die Kondensation des Diketons 80 wird zuerst in Eisessig mit Hydrazinhydrat durchgeführt. Nach der Aufarbeitung verbleibt ein gelbes Öl, das bei Zugabe eines Gemisches aus Petroläther : Äther = 1 : 1 gelbliche Nadeln abscheidet, die bei 68 - 69°C unter Zersetzung schmelzen. Das NMR - Spektrum (CCl_4) dieser Substanz zeigt lediglich zwei gleich hohe scharfe Singuletts bei τ = 7,52 und 7,87. Im UV - Spektrum (Äther) tritt ein Absorptionsmaximum bei 258,5 nm (ε = 15750) auf, daneben findet sich noch eine schwache Absorption bei 321 nm. Das IR - Spektrum ist wenig charakteristisch, es läßt sich jedoch vereinbaren mit der Anwesenheit einer cyclisch konjugierten Diazagruppierung.

Die UV- und IR-Daten sowie die Beschreibung des Kristallhabitus stimmen mit den Angaben von Ch. JAHN[19] über das Abfangprodukt von Diacetylbuten mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat gut überein.

Die Lage und Anzahl der Methylsignale im NMR - Spektrum deuten auf einen symmetrisch gebauten Heteroaromaten hin. Nach den oben diskutierten Daten handelt es sich um das Hydrat des Tetramethylpyridazins (TMP) 86. Dieses bzw. das wasserfreie TMP ist auch von J. LEVISALLES[23] dargestellt, aber im Gegensatz zu unseren Befunden als eine bei 95°C schmelzende Substanz beschrieben worden. Leider sind von ihm keine spektroskopischen Daten angegeben.

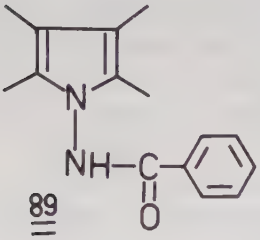
Das Pikrolonat dieser Verbindung sollte nach Angaben des genannten Autors bei 190°C unter Zersetzung schmelzen. Unser Derivat, das aus einer alkoholischen Benzollösung mit Pikrolonsäure in Form gelber Nadeln ausfällt, schmilzt unter Zersetzung zwischen 205 und 208°C. M. STRASSER hat nach einer Vorschrift von LEVISALLES[23] eine geringe Menge TMP erhalten und die NMR - Daten ermittelt, welche mit den oben angegebenen exakt übereinstimmen. Schmelzpunkte sind für höher substituierte Pyridazine offenbar keine zuverlässigen Kriterien, z.B. schwanken die Literaturangaben für den Schmelzpunkt von Trimethylpyridazin zwischen 33 und 44°C. Diese Unterschiede sind eventuell bedingt durch einen wechselnden Wassergehalt dieser Verbindungen.



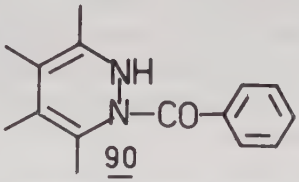
Die Entstehung von 86 aus 80 unter diesen Bedingungen ist etwas überraschend. Es ist anzunehmen, daß primär eine Kondensation zum Zwischenprodukt 82 stattfindet, dann jedoch formal eine Spaltung zum stabilen aromatischen Pyridazin 86 und Acetanhydrid auftritt, eine Reaktion, welche an die von Ozoniden ausgehende photochemisch durchgeführte STORY-Eliminierung[24] erinnert.
Ob die Art des Lösungsmittels für die Bildung von 86 entscheidend ist, wird in einem weiteren Versuch mit einem Überschuß Hydrazinhydrat in Methanol als Lösungsmittel getestet. In diesem Falle wenden auch feine Nadeln isoliert, die jedoch bei 122 - 123°C schmelzen und sich rasch dunkel färben. Die spektralen Daten: bei 3340/cm liegt im IR - Spektrum eine scharfe NH-Valenzschwingungsbande und bei 1620/cm eine Bande mittlerer Intensität für die NH-Deformationsschwingung. Im NMR - Spektrum liegen zwei Singuletts bei τ = 8,18 und 7,98 für jeweils 6 H, außerdem bei τ = 6,23 ein breites Resonanzsignal für 2 H.

R. CRIEGEE und Ch. JAHN[19] haben beim Abfangen von Diacetylbuten unmittelbar in der Reaktionslösung mit einem Überschuß Hydrazinhydrat die gleiche Substanz erhalten, was aus der Übereinstimmung von Schmelzpunkt und IR - Spektrum hervorgeht. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2$: es kann sich bei der Substanz entweder um Dihydropyridazin oder um das Aminopyrrol 85 handeln. Um eine Entscheidung zu treffen, wird nach SCHOTTEN-BAUMANN das entsprechende Benzoesäureamid dargestellt. Das NMR - Spektrum dieses Derivates zeigt, daß nur ein Benzoylrest eingebaut wird, und daß das Molekül noch eine Spiegelebene haben muß, denn es fallen jeweils zwei Methylgruppen zu einem Singulett zusammen. Dieser Befund läßt sich mit der Pyrrolstruktur 89 vereinbaren, jedoch nicht mit dem isomeren Derivat 90.

Die Entstehung dieser Verbindung könnte über das N-Amino-pyrrolidin 88 als Zwischenprodukt erklärt werden, dessen Ozonidbrücke durch überschüssiges Hydrazin reduziert wird, wobei das cyclische Halbketal 87 resultiert, das spontan in Acetanhydrid und 85 zerfallen kann.



89



90

Ein Versuch mit einem Moläquivalent Hydrazinhydrat wird im NMR - Rohr durchgeführt und die Reaktion durch laufendes Messen verfolgt. Dabei ergibt sich keinerlei Hinweis auf eine Zwischenstufe von registrierbarer Lebensdauer (etwa 82), die sich durch drei Signale zu erkennen geben sollte. Es erscheinen direkt die beiden tiefliegenden Signale der Verbindung 86. Offenbar erfolgt der Verlust der Ozonidfunktion nach der Kondensation wegen des Energiegewinns durch Aromatisierung unmeßbar schnell.

In einer Reihe weiterer Versuche werden das Lösungsmittel, die Hydrazinkonzentration sowie die Temperatur variiert. Es wird immer nur einer der beiden Heterocyclen 85 bzw. 86 isoliert.

1.4 Diskussion der Ergebnisse

Zwei verschiedene Konzepte zur Darstellung eines Tetraaza-bicyclo [4.4.0] decatetraens 74 bzw. 83 erweisen sich als nicht realisierbar. Die erste Methode, die inverse DIELS-ALDER-Reaktion, erfordert zu hohe Temperaturen, um ein

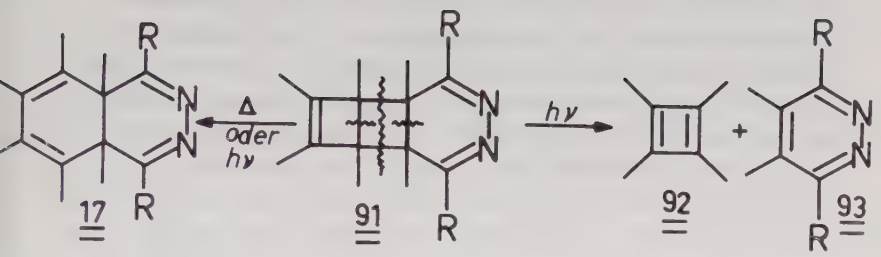
Addukt unter Beteiligung der cyclischen Doppelbindung der Furanderivate 72 zu erhalten; eine leicht eintretende Eliminierung führt zum Enoläther 75, dessen reaktivere exo-cyclische Doppelbindung zur Bildung des Pyridazinderivates 78 Anlaß gibt.

Der zweite Weg scheitert daran, daß bei der Kondensation von 80 mit Hydrazin die Ozonidbrücke nicht intakt bleibt. Es entsteht hierbei in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder Tetramethylpyridazin 86 oder Tetramethyl-N-aminopyrrol 85. Daß 85 nicht aus 86 entstehen kann, läßt sich dadurch zeigen, daß Tetramethylpyridazin beim Behandeln mit einem Überschuß Hydrazin in Methanol völlig unverändert bleibt.

2 Direkter Nachweis der Existenz von Tetramethylcyclobutadien

2.1 Vorbemerkung

Wie schon in der Einleitung erwähnt ist das thermische bzw. photochemische Verhalten eines Derivates des tricyclischen Azins 13, z.B. von Verbindung 91, von besonderem Interesse. Einerseits ist eine thermische Isomerisierung des Cyclobutenringes (erzwungene disrotatorische Ringöffnung) zu 17 denkbar (siehe Abschnitt 1.2.6.8), andererseits kann man bei der Bestrahlung dieses Moleküls eine - jetzt erlaubte - disrotatorische Ringöffnung zu 17 oder die direkte Bildung eines all-cis-Diaza-cyclodecapentaens erwarten.
Eine photochemische Alternative ist die Retro-$\left[2 + 2\right]$-cycloaddition, denn formal stellt die Verbindung 91 das Cycloadditionsprodukt von Tetramethylcyclobutadien 92 an das Pyridazin 93 dar. Die Photospaltung in diese beiden Komponenten erscheint wegen der Stabilisierungsenergie eines Pyridazins nicht aussichtslos.

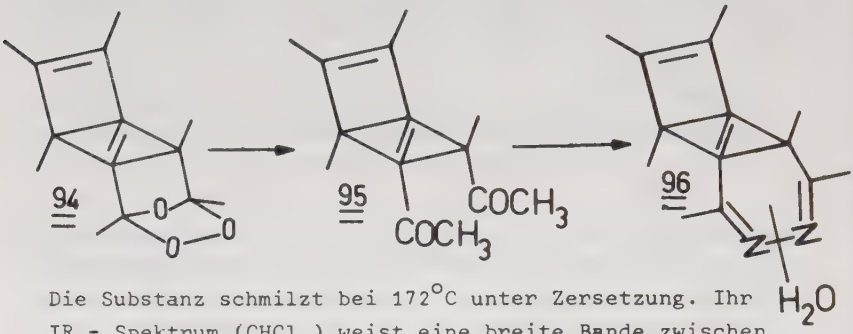


2.2 Darstellung von Octamethyl-3.4-diaza-anti-tricyclo $[4.4.0.0^{7.10}]$ decatrien-2.4.8 96

Aus verschiedenen Gründen ist es günstig, das permethylierte Azin 96 zu wählen. Durch den Ersatz der Wasserstoffatome an den Kondensationsstellen von Cyclobutan- und Pyridazinring durch Methylgruppen sollten unerwünschte Reaktionsmöglichkeiten wie die Aromatisierung durch eine Photodehydrierung, eine Tautomerisierung oder [1.5] - H-Verschiebung verhindert werden. Daneben sollte die Einführung von Methylgruppen den Bruch der Bindungen erleichtern und eventuell entstehendes Tetramethylcyclobutadien wird, wie aus anderen Arbeiten aus unserem Arbeitskreis bekannt, stabiler sein als die unsubstituierte Stammverbindung. Außerdem hat ein permethyliertes Molekül den Vorteil, daß die NMR - spektroskopische Strukturaufklärung der Photolyseprodukte vereinfacht wird.

Eine wichtige stereochemische Voraussetzung zur Darstellung der Verbindung 96 ist, von einem anti-konfigurierten Grundkörper auszugehen, weil dort keine störenden COPE-Umlagerungen zu erwarten sind.

Das Monoozonid 94 liefert bei der Hydrierung[25] in Methanol mit Palladium auf Calciumcarbonat das Diketon 95 mit exo-ständigen Acetylgruppen in bezug auf den Cyclobutenring. Die Kondensation von 95 mit einem Überschuß Hydrazinhydrat in Methanol bei Raumtemperatur ergibt in guter Ausbeute - das Produkt fällt als weißer unlöslicher Niederschlag aus - das Hydrat des anti-konfigurierten tricyclischen Dihydropyridazins 96.

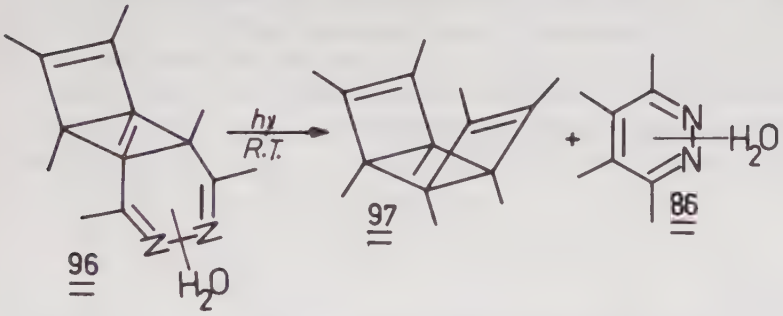


Die Substanz schmilzt bei 172°C unter Zersetzung. Ihr IR - Spektrum ($CHCl_3$) weist eine breite Bande zwischen 3100 und 3500/cm (OH-Bande) auf, daneben eine schwache Bande bei 1675/cm für die Doppelbindung des permethylierten Cyclobutenringes und zwei mittelstarke Absorptionen bei 1575 und 1600/cm, von den C=N-Doppelbindungen herrührend. Das NMR - Spektrum (CH_2Cl_2) besteht aus vier scharfen Singuletts gleicher Intensität bei den τ-Werten 8,03; 8,33; 8,89 und 9,11 für je zwei Methylgruppen. Das UV - Spektrum (Dioxan) hat das erwartete Aussehen: ein Maximum liegt bei 240 nm (ε = 5320) und eine Schulter bei 257 nm.

Das Wasser kann nicht über Hauptvalenzen gebunden sein, weil dadurch die Molekülsymmetrie verloren ginge (keine vier Singuletts gleicher Intensität im NMR - Spektrum).

2.3 Photolyse von 96 bei Raumtemperatur

Die Belichtung einer Suspension von 96 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur in einem Quarz-NMR-Rohr mit einer Hg-Niederdrucklampe (Vycor) verläuft eindeutig und praktisch quantitativ im Sinne einer vertikalen Spaltung des Cyclobutanringes. Die vier NMR-Signale des Ausgangsproduktes sind nach 2,5 Stunden völlig verschwunden, dafür treten vier neue Signale gleicher Höhe auf, wovon zwei von Tetramethylpyridazin 86 und zwei von Octamethyl-syn-tricyclo [4.2.0.0^{2,5}] octadien-3,7 97 stammen. Anschließend wird eine Belichtung im präparativen Maßstab durchgeführt, und beide Substanzen - 86 und 97 - werden jeweils durch Vergleich mit authentischen Proben (Fp., R_F-Wert, NMR, IR) identifiziert.

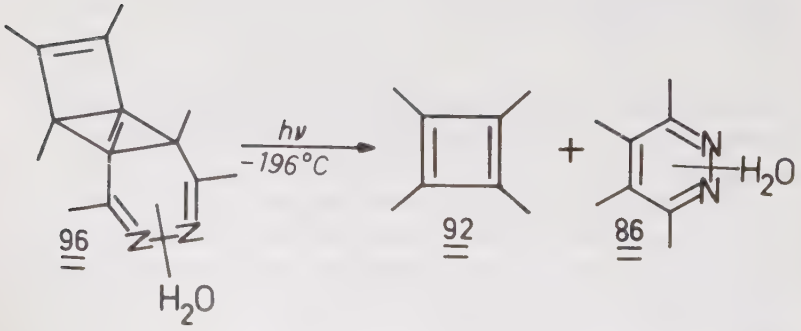


Offenbar entstent primär durch eine symmetrieerlaubte [σ2s + σ2s] - Cycloreversion Tetramethylcyclobutadien, welches dann sofort zu 97 dimerisiert.
Das Ausbleiben jeglicher Nebenreaktion hängt offenbar damit zusammen, daß doppelt allylständige Bindungen gebrochen werden und bei der Bildung des aromatischen Pyridazins 86 nach A. MACCOLL[26] mindestens eine Resonanzenergie von 22 kcal/Mol freigesetzt wird.

2.4 Photospaltung von 96 in einer Matrix bei -196°C

Wenn vor der Entstehung des syn-Tricyclus 97 "freies" Tetramethylcyclobutadien vorhanden ist, so sollte, wenn die Photospaltung in einer Matrix durchgeführt wird, diese Verbindung beobachtet werden können, weil sie - in dem harten organischen Glas eingefroren - nicht mehr abreagieren kann.

Zunächst ist das Problem der Löslichkeit zu überwinden. Es müssen polare Lösungsmittel angewandt werden, um bei Raumtemperatur eine genügend konzentrierte Lösung der Verbindung 96 zu erhalten. Als günstig erweist sich eine Mischung aus Äther, Isopentan und Äthanol (EPA) im Verhältnis 1 : 1 : 3. Schon nach kurzer Belichtungsdauer der Matrix bei -196°C tritt eine gelbe Färbung auf, die nur unter diesen extremen Bedingungen beständig ist und beim Entfernen spontan verschwindet. Als Produkte der Tieftemperatur-Photolyse lassen sich in mehr als 90 proz. Ausbeute der Kohlenwasserstoff 97 und das Pyridazin 86 nachweisen.



2.5 Direkter UV-spektroskopischer Nachweis des Tetramethylcyclobutadiens

Es ist nun von besonderem Interesse, das UV - Spektrum der gelben Matrix zu registrieren. In einem speziell konstruierten Dewar-Gefäß der Firma CARY wird eine UV-Küvette mit der Lösung von 96 auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebracht, mit zwei 80 W-Vycor-Niederdruckspirallampen (Firma GRÄNTZEL, Karlsruhe) eine Stunde lang bestrahlt und dann ein UV - Spektrum aufgenommen. Bei 375 nm tritt ein Maximum auf, das dem "freien" Tetramethylcyclobutadien 92 zugeordnet werden muß, weil das Pyridazin 86 bei 258,5 nm (in Äther) absorbiert und ein Charge-transfer-Komplex mit Tetramethylcyclobutadien unwahrscheinlich ist. Bei einer Kontrollbelichtung von 86 zusammen mit dem Kohlenwasserstoff 97 in der EPA-Matrix wird keine Färbung beobachtet; das eingesetzte Material bleibt unverändert.

Damit ist nach unserer Meinung erstmals ein direkter spektroskopischer Nachweis eines "freien" alkylsubstituierten Cyclobutadiens gelungen.

2.6 Diskussion der Ergebnisse

G. MAIER und U. MENDE[27] finden in der Belichtung von Cyclobutendicarbonsäureanhydriden eine Methode, mit der Cyclobutadiene neben Cyclopentadienonen bei tiefer Temperatur erzeugt werden können. Die Bestrahlung von Tetramethylcyclobutendicarbonsäureanhydrid in EPA bei -196°C führt zu einer breiten Absorptionsbande (350 - 600 nm) mit einem Maximum bei 425 nm. Die Ursache für die unterschiedlichen Elektronenspektren - je nachdem, ob man von 96 oder dem entsprechenden Anhydrid ausgeht - liegt vermutlich darin, daß bei der Photofragmentierung des Anhydrids das Tetramethylcyclopentadienon überwiegt und das Tetramethylcyclobutadien im kurzwelligen Ast der Kurve verborgen ist. Eine Alternative besteht darin, daß in diesem

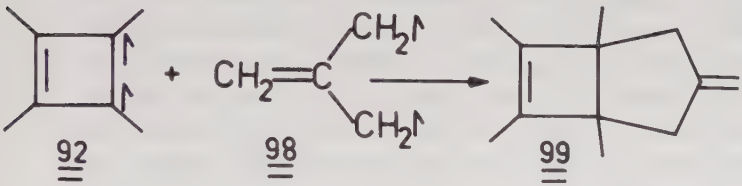
Falle vielleicht doch ein Donor-Acceptor-Komplex zwischen diesen beiden Verbindungen vorliegt.

Die ausschließliche Bildung des syn-Tricyclus 97 bei der Photolyse von 96 kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß das Tetramethylcyclobutadien einen Singulett-Grundzustand besitzt. Dies wird durch zwei weitere Befunde gestützt. Würde das Cyclobutadienmolekül bei den von uns angewandten Bedingungen als Triplett vorliegen, so könnte dies eventuell durch Auffinden einer entsprechenden Signalgruppe im Elektronenspinresonanz-Spektrum (ESR) der gelben Matrix gezeigt werden.
Zur Kontrolle wird zunächst eine hoch verdünnte Lösung von Diphenyldiazomethan bei -196°C in EPA bestrahlt und die Einstellung des ESR-Gerätes durch Aufnahme des Diphenylmethylen-Spektrums optimiert. Anschließend wird die gelbe Matrix mit dem Cyclobutadien bei derselben Einstellung des Gerätes gemessen und der durchfahrene Meßbereich so groß gewählt (546 - 6546 Gauß), daß ein etwa auftretendes Triplett-Signal auch bei ungewöhnlicher Lage erfaßt würde.

Außer einem typischen Quarz-Peak, der durch Veränderungen im Quarz (Bildung von F-Zentren) beim Bestrahlen mit UV-Licht zustandekommt, wird kein weiteres Signal registriert; dies ist ein weiterer Hinweis auf einen Singulett-Grundzustand des Moleküls.

Im Gegensatz dazu erhalten SKELL und Mitarbeiter[28] bei ihren Versuchen, die Multiplizität des Tetramethylcyclobutadiens experimentell zu bestimmen, Hinweise auf einen Triplett-Grundzustand des Moleküls, allerdings unter Bedingungen, die mit den unsrigen nicht vergleichbar sind.

Sie setzen die Verbindung aus Tetramethyl-dichlor-cyclobuten mit Kalium in der Gasphase bei 245 - 255°C frei und fangen sie mit Trimethylenmethan ab, von dem man sicher weiß, daß es Triplett-Charakter besitzt. Dabei wird das Addukt 99 gebildet, was für ein Triplett-Cyclobutadien spricht. In Übereinstimmung damit errechnet später DEWAR[29], daß dieses Molekül in der Gasphase bei 250°C als Triplett vorliegen könnte.



92 98 99

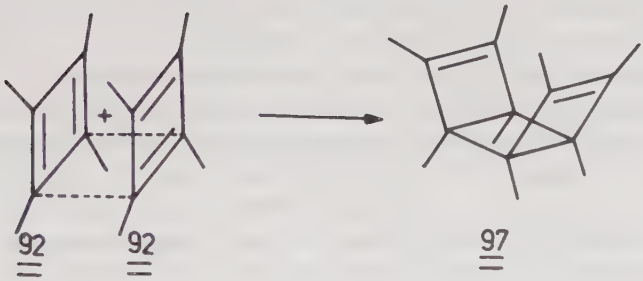
Da das Cyclobutadien oder einfach substituierte Derivate dieses Moleküls trotz zahlloser Bemühungen - die bis Ende 1965 bekannt gewordenen Arbeiten füllen ein ganzes Buch[30] - nicht isoliert oder direkt nachgewiesen werden konnten, wurde in neuerer Zeit versucht, das Cyclobutadien-Problem auf theoretischem Weg zu lösen.

DEWAR[31] berechnete nach einer modifizierten PARISER-PARR-POPLE-Methode für das Singulett-Molekül eine rechteckige Geometrie und für das Triplett mit zwei nichtgekoppelten Elektronen eine quadratische Anordnung.
Für das rechteckige Singulett errechnete er eine positive Resonanzenergie von 0,034 eV und Bindungsabstände von 1,512 Å bzw. 1,338 Å, für das quadratische Triplett eine negative Resonanzenergie von 0,53 - 0,82 eV und den Bindungsabstand von 1,424 Å. Der Triplett-Zustand liegt nach diesen Rechnungen dicht oberhalb des Grundzustandes (Unterschied 2 kcal/Mol).

Im Gegensatz zu DEWAR kam ALLINGER[32] zunächst zu dem Ergebnis, daß quadratisches Cyclobutadien energetisch günstiger (6,1 kcal/Mol) liegen sollte als das rechteckige Singulett-Cyclobutadien. Er berücksichtigte bei der Bestimmung der Molekülgeometrie außer dem π- auch das σ-System und berechnete zudem auch die Elektronenspektren. Das Triplett sollte bei etwa 360 nm stark absorbieren ($\varepsilon \approx$ einige Tausend) und gelb sein. Das Singulett-Cyclobutadien sollte jedoch keine erlaubten Übergänge oberhalb 200nm aufweisen, lediglich zwei verbotene bei 439 und 487 nm mit einem Extinktionskoeffizienten zwischen 10 und 200. In einer etwas später erschienenen Arbeit[33] von demselben Autor wurden Rechenergebnisse mitgeteilt, die einem Singulett-Grundzustand den Vorzug gaben und qualitativ mit DEWAR's Ergebnissen übereinstimmten.

Wir haben den zu λ_{max} = 375 nm des Cyclobutadien-Derivats 92 gehörenden ε_{max}-Wert bestimmt. Aus zwei Gründen läßt sich hierbei kein exakter Wert erhalten, jedoch dürfte die Größenordnung des Extinktionskoeffizienten sicher richtig sein. Hierzu wird eine 0,019 molare Lösung von 96 in EPA in einer UV-Küvette der Schichtdicke 0,12 cm solange belichtet, bis das Maximum nicht mehr zunimmt (nach 3,5 Stunden). In die Rechnung geht dadurch die Annahme ein, der Photolyseumsatz sei vollständig. Außerdem verringert sich das Volumen der Lösung beim Abkühlen auf -196°C um etwa ein Drittel, wodurch die Konzentration entsprechend ansteigt. Der auf diese Weise ermittelte Wert liegt bei ca. 200. Dieser niedrige Koeffizient deutet ebenfalls auf einen Singulett-Grundzustand hin.

Unser Experiment darf als weitere Stütze[34] dafür gelten, daß es sich beim Tetramethylcyclobutadien um ein typisches Polyen mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen handelt, dessen enormes Reaktionsvermögen auf seiner hohen Ringspannung und seiner elektronischen Destabilisierung beruht. Seine stereospezifisch ablaufende Dimerisierung zum syn-Dimeren ist charakteristisch für eine DIELS-ALDER-Reaktion, die - wenn thermisch induziert - symmetrieerlaubt ist und zum endo-Produkt führen muß ($\underline{\underline{92}}$ + $\underline{\underline{92}}$ ⟶ $\underline{\underline{97}}$).

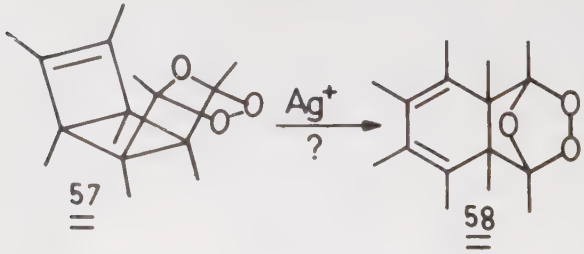


3 Ein Beitrag zum Tetrahedran-Problem

3.1 Vorbemerkung

In den Abschnitten 1.2.6.4 bis 1.2.6.8 wird über Versuche zur Darstellung von Diazadihydronaphthalin-Derivaten berichtet. Ein Teilschritt besteht jeweils in der thermischen Isomerisierung des Bicyclo [2.2.0] hexen-Gerüstes zum entsprechenden Cyclohexadien-Ring. Die konrotatorische Öffnung des Cyclobutenringes würde zu einem gespannten Sechsring mit einer trans-Doppelbindung führen; die verbotene disrotatorische Ringöffnung muß bei so hohen Temperaturen erzwungen werden, daß Ausweichreaktionen in den Vordergrund treten.

In jüngster Zeit lassen sich jedoch durch Anwendung spezieller Silber- oder Rhodium-Katalysatoren[35)] Isomerisierungen gespannter Ringsysteme stark beschleunigen, so daß im Sinne der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln[36)] verbotene und daher nur unter drastischen Bedingungen ablaufende Prozesse in Gegenwart dieser Übergangsmetalle leicht eintreten. Wir nehmen daher an, daß sich das Ozonid 57 eventuell unter dem Einfluß von Silber-I-ionen durch eine formal disrotatorische Öffnung des Cyclobutenringes[37)] unter milden Bedingungen zum Ozonid 58 isomerisieren könne.



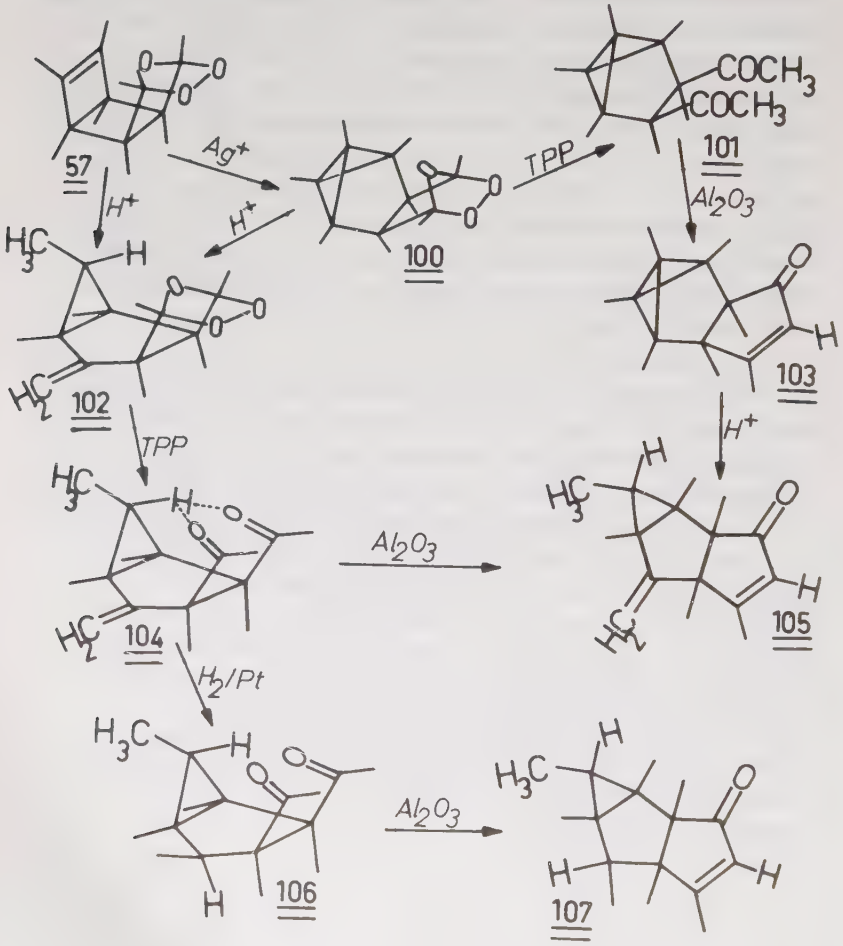
57 58

3.2 $Ag^{\oplus}$-katalysierte Isomerisierung des Ozonids 57

Rührt man das Ozonid 57 zwölf Stunden lang bei 20°C in Aceton mit einer katalytischen Menge wasserfreiem Silbertetrafluoroborat, so wird jedoch nicht das gewünschte Isomere gefunden, sondern in hoher Ausbeute ein anderes isomeres Ozonid, welches bei 141 - 142°C schmilzt. Sein NMR - Spektrum (CCl_4) zeigt fünf Signale im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 2 : 2 mit den τ-Werten: 8,60 (2 Methylgruppen); 8,73 (1 Methylgruppe); 8,77 (1 Methylgruppe); 9,07 (2 Methylgruppen) und 9,20 (2 Methylgruppen). Zwei der insgesamt acht Methylgruppen sind nicht mehr äquivalent bezüglich ihrer chemischen Umgebung, was im Einklang mit der Struktur des Bicylobutans 100 steht, bei dem die beiden Methylgruppen am Brückenkopf des Bicyclobutanringes verschieden sind und zu zwei Resonanzsignalen Anlaß geben. Im IR - Spektrum fehlt die für eine Doppelbindung im permethylierten Vierring charakteristische Bande bei 1680/cm.

Die Entstehung des Bicyclobutan-Derivates 100 lenkt die Arbeit in eine neue Richtung, nämlich auf die photochemische Erzeugung von Tetramethyltetrahedran 111 aus dem Heterocyclus 110. Zur Darstellung des in Abschnitt 3.5 diskutierten Heterocyclus ist es zunächst notwendig, das Ozonid 100 in das entsprechende Diketon 101 zu überführen. Zuerst wird eine katalytische Hydrierung in Methanol mit Palladium auf Calciumcarbonat versucht. Es stellt sich heraus, daß hierbei nicht nur die Ozonidfunktion , sondern auch der Bicyclobutanring hydriert werden. Deshalb wird im nächsten Versuch wieder die Methode von L. HORNER angewandt. Moläquivalente Mengen Ozonid und Triphenylphosphin werden in siedendem Benzol umgesetzt.

Dem IR - Spektrum des erhaltenen Rohproduktes fehlt jedoch die erhoffte Ketobande bei 1700/cm. Es ist weitgehend Isomerisierung zum Ozonid 102 eingetreten, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Säurespuren bedingt ist. Auf diesen Prozeß wird in Abschnitt 3.3 noch näher eingegangen.
Um den unerwünschten Reaktionsablauf zu unterdrücken, werden der Reaktionsmischung ca. 15 Prozent Pyridin zugesetzt.



Tatsächlich kann unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßnahme in guter Ausbeute das Diketon 101, das bei 178 - 179°C schmilzt, isoliert werden. Das NMR - Spektrum dieser Verbindung zeichnet sich ähnlich wie die Ausgangsverbindung durch die charakteristische Nichtäquivalenz zweier Methylgruppen aus: es treten drei Singuletts bei τ = 8,26; 9,0 und 9,08 für je zwei Methylgruppen und zwei Singuletts bei τ = 8,75 bzw. 8,76 für je eine Methylgruppe an den Brückenköpfen des Bicyclobutans auf. Das IR - Spektrum zeigt eine stark ausgeprägte Carbonylschwingung bei 1700/cm.

3.3 Säurekatalysierte Isomerisierung des Ozonids 57

Wenn bei der Darstellung des Monoozonids 57 Säurespuren nicht peinlichst ferngehalten werden, so erhält man anstatt 57 ein isomeres Ozonid. Es handelt sich hierbei um eine kristalline, bei 68°C schmelzende Substanz mit folgenden in CCl_4 als Lösungsmittel erhaltenen NMR - spektroskopischen Daten: sechs Singuletts bei τ = 8,38; 8,52; 8,88; 8,93; 9,00 und 9,02 für je drei H; ein Dublett bei τ = 9,10 (J = 6 Hz) für 3 H; ein Quartett bei τ = 9,75 (J = 6 Hz) für 1 H; zwei Singuletts bei τ = 5,40 und 5,20 für jeweils 1 H. Durch ein Doppelresonanz-Experiment mit einem XL-100 NMR - Spektrometer der Firma VARIAN läßt sich zeigen, daß das Dublett und das Quartett miteinander gekoppelt sind. Die Lage des Methyldubletts und des Quartetts des einzelnen Protons spricht für eine exo-ständige Methylgruppe an einem Dreiring, die mit einem endo-ständigen Proton vicinal gekoppelt ist. Die beiden tiefliegenden Protonen weisen auf eine exo-cyclische Doppelbindung hin, was durch eine Bande bei 1635/cm in IR - Spektrum bestätigt wird. Alle Informationen sprechen für Struktur 102.

Auch dieses Ozonid wird wie Verbindung 100 zum Diketon reduziert. Bei der Umsetzung von moläquivalenten Mengen des Ozonids 102 mit Triphenylphosphin in siedendem Dioxan entsteht in 82 proz. Ausbeute die Diacetylverbindung 104. Es handelt sich hierbei um ein farbloses Öl, dessen IR - Spektrum eine starke Ketobande bei 1700/cm und eine Bande mittlerer Intensität für die exo-cyclische Doppelbindung bei 1640/cm aufweist. Das 60 MHz-NMR-Spektrum sieht aus, als sei kein Dreiringproton mehr vorhanden. Bei tiefem Feld erscheinen zwei Singuletts für die beiden exo-Methylenprotonen und zwischen τ = 8 - 10 liegen sieben gleich hohe Singuletts für die sieben Methylgruppen, wobei unter einem der Signale laut Integration noch ein weiteres Proton verborgen sein muß. Ein hochaufgelöstes 100 MHz-Spektrum zeigt für das entsprechende Signal bei einer Sweep-Breite von 100 Hz ein Aufspaltungsmuster mit vier Hauptsignalen.

Dies läßt sich folgendermaßen deuten: in 104 befinden sich die beiden Acetylgruppen in cis-Stellung zum Dreiring. Das nach innen stehende Dreiringproton liegt dadurch etwa in der Ebene der trigonalen Carbonylbindungen und erfährt über den Raum hinweg durch die Anisotropie der Carbonylgruppen eine verminderte Abschirmung, d.h. es tritt bei einem um 0,7 ppm tieferen Feld in Resonanz als in Verbindung 102. Aus dem AX_3-System der Verbindung 102 wird ein AB_3-System mit einem δ_{AB}/J_{AB} - Verhältnis von etwa 1,25.

Läßt man das Diketon 104 langsam (zwei Tage lang) über eine Aluminiumoxid-Säule laufen, so wird ein einheitliches farbloses Öl eluiert, das sich als intramolekulares Aldolkondensations-Produkt 105 erweist. Im IR - Spektrum dieser Substanz liegen Banden bei 1700 und 1630/cm, die das α,β - ungesättigte Keton charakterisieren.

Im NMR - Spektrum tritt wieder ein Quartett für ein Proton bei hohem Feld auf, nämlich bei τ = 9,55, was auf den Erhalt des Dreirings schließen läßt; das zugehörige Dublett für die gekoppelte Methylgruppe liegt bei τ = 9,08. Durch die Ausbildung eines fixierten Fünfringes unter Verlust einer Carbonylgruppe verschwindet auch der Anisotropieeffekt; dadurch tritt das jetzt unbeeinflußte Dreiringproton wieder bei hohem Feld in Resonanz.
Diese NMR-spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß die säurekatalysierte Isomerisierung von 97 durch Protonierung des ungesättigten Vierringes von der endo-Seite[38] her eingeleitet wird. Diese Reaktion ist der Gerüstumlagerung[39] von Hexamethyldewarbenzol in Bicyclo [3.1.0] hexen-Derivate unter dem Einfluß von elektrophilen Agentien analog.

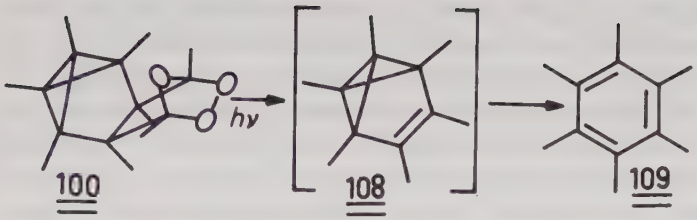
Das α,β - ungesättigte Keton 105 kann auch auf anderem Wege erhalten werden. Im letzten Abschnitt ist schon auf die Entstehung des Ozonids 102 aus Verbindung 100 hingewiesen, wenn deren Reduktion ohne Pyridin-Zusatz versucht wird. Das Bicyclobutan-Ringsystem wird von Säure sehr leicht angegriffen. In Tetrahydrofuran läßt sich 100 in Gegenwart einer Spur p-Toluolsulfonsäure schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur quantitativ zu 102 isomerisieren. Wird das Diketon 101 an Aluminiumoxid in sein intramolekulares Aldolkondensations-Produkt 103 übergeführt, so kann dieses anschließend mit p-Toluolsulfonsäure zu demselben Keton 105 isomerisiert werden, das aus 104 an Aluminiumoxid entsteht. Die Identität der beiden Substanzen geht aus den spektroskopischen Daten und dem Mischschmelzpunkt hervor, der keine Depression zeigt.

Bei der Hydrierung von 104 mit Platin auf Aktivkohle wird ein Mol Wasserstoff aufgenommen; dabei bleibt der Dreiring erhalten, nur die exo-cyclische Doppelbindung wird hydriert. Im NMR - Spektrum dieser Verbindung ist ähnlich wie in 104 das Signal des Dreiringprotons wegen seiner tiefen Lage durch andere Signale verdeckt. Langsame Chromatographie des Hydrierungsproduktes 106 an Aluminiumoxid ergibt wiederum das entsprechende intramolekulare Aldolkondensations-Produkt 107, in dessen NMR - Spektrum das Quartett für das Cyclopropylproton wie bei Verbindung 105 wieder zum Vorschein kommt.

3.4 Photofragmentierung des Bicyclobutan-Derivates 100

Durch die Entstehung des Bicyclobutan-Derivates treten neue Aspekte in den Vordergrund. Formal könnte die Verbindung 100 beim Belichten in Hexamethylbenzvalen 108 übergehen, ein gespanntes Valenzisomeres des Hexamethylbenzols, das bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Bei dieser Reaktion würde die Ozonidbrücke unter Bildung einer Doppelbindung als Acetanhydrid abgespalten. Bei der Durchführung dieser photochemischen STORY-Eliminierung[24] wird jedoch quantitativ Hexamethylbenzol 109 gebildet. Auch nach einer Belichtung von 100 bei -70°C in Äther und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur läßt sich nur Hexamethylbenzol nachweisen.

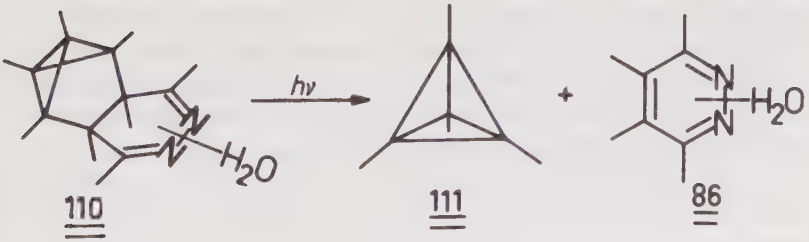
Um zu vermeiden, daß eventuell entstandenes Hexamethylbenzvalen unter dem Einfluß von Säurespuren in 109 übergehen kann, wird das Ozonid 100 in Gegenwart von Ammoniak in Äther belichtet. Auch bei diesem Versuch läßt sich nur die Entstehung von 109 feststellen.



100 108 109

3.5 Versuche zur Darstellung des cyclischen Azins 110

Mit dem Bicyclobutan-Derivat 100 haben wir eine Verbindung in Händen, die wesentliche Strukturmerkmale des Tetramethyltetrahedrans enthält; lediglich eine sigma-Bindung muß noch geknüpft werden. Es liegt nahe, die Erzeugung dieses hochgespannten polycyclischen Kohlenwasserstoffs analog zur Freisetzung des valenzisomeren Tetramethylcyclobutadiens beim Bestrahlen des Azins 96 (Abschnitt 2.2) vorzunehmen. Hierzu ist Voraussetzung, daß das Diketon 101 in das cyclische Azin 110 umgewandelt werden kann, dessen Photospaltung zur Bildung von Tetramethyltetrahedran 111 und Tetramethylpyridazin 86 führen könnte.



110 111 86

Die Kondensation von 101 mit Hydrazin sollte das gewünschte cyclische Azin 110 ergeben. Zunächst werden dieselben Reaktionsbedingungen gewählt, unter denen das Azin 96 als stabiles Hydrat aus der Reaktionsmischung ausfällt. Dieses Ausfällungsprinzip führt jedoch im Falle von 101 nicht zum Erfolg. Alle weiteren Bemühungen, das Diketon 101 direkt in das entsprechende Dihydropyridazin bzw. dessen Hydrat 110 zu überführen, haben keinen Erfolg. Die NMR - Spektren der bei diesen Versuchen erhaltenen unbeständigen braunen Öle bestehen aus einer großen Anzahl von Signalen, die auf ein komplexes Gemisch hindeuten. Beim Versuch, durch eine doppelte Ylid-Reaktion mit Triphenylphosphinazin[40] den Heterocyclus darzustellen, wird in 85 proz. Ausbeute das Aldoladdukt 103 gewonnen.

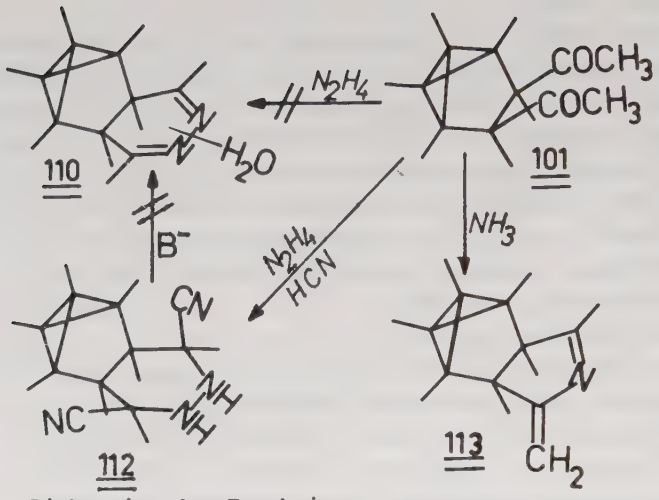
Die C=N-Doppelbindungen einer Diaza-Gruppierung können nach C.G. OVERBERGER[41] leicht Blausäure addieren, wobei stabile Addukte entstehen sollen. Empfindliche, in situ erzeugte Azine lassen sich auf diese Weise als HCN-Additionsverbindung abfangen. Diese Methode bewährt sich auch hier. Aus der Reaktionslösung fällt im Laufe von zwei Tagen nahezu in theoretischer Ausbeute die Verbindung 112 als weißes unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 225 - 226°C aus.

Ein NMR - Spektrum, das in Methylenchlorid mit einem Zusatz von 15 Prozent Benzol aufgenommen wird, zeigt drei Singuletts bei τ = 8,56; 8,90 und 9,17 (je zwei Methylgruppen), zwei Singuletts bei τ = 8,44 und 8,67 (je eine Methylgruppe) und ein breites NH-Signal bei τ = 6,8 (2 H). Das IR - Spektrum ($CHCl_3$) enthält eine NH-Valenzschwingungsbande bei 3380/cm und eine breite NH-Deformationsschwingungsbande bei 1620/cm. Der Gehalt an Cyanogruppen macht sich durch eine scharfe Bande bei 2210/cm bemerkbar. Auf Grund der spektroskopischen Daten, der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung ordnen wir dieser Verbindung Struktur 112 zu.

Mit dieser Spezies scheinen wir ein geeignetes Material zur Darstellung des Pyridazins 110 zur Verfügung zu haben. Es müssen lediglich zwei Mol Blausäure abgespalten werden, was zum Schlüsselmolekül 110 zur Erzeugung des Tetramethyltetrahedrans 111 führen sollte. Zur Bindung der Blausäure werden verschiedene Basen eingesetzt. Mit tertiären Stickstoffbasen ist jedoch keine Reaktion zu beobachten. Kalium-tert.-butylat, Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid führen zu salzartigen Produkten, aus denen kein 110 freigesetzt werden kann.

Darauf wird versucht, die Eliminierung durch Bindung der Cyanogruppen als Silbercyanid zu erzwingen. Mit Silbernitrat entsteht in gepufferter Lösung ein flockiger Niederschlag von Silbercyanid. Das NMR - Spektrum des Rückstandes der organischen Phase nach der Extraktion zeigt sehr viele Signale, und das Dünnschicht-Chromatogramm besteht aus zu vielen Substanzflecken, um eine Trennung sinnvoll erscheinen zu lassen. Alle weiteren Bemühungen, über das Addukt 112 zu 110 zu gelangen, sind vergeblich. Es ist denkbar, daß das wasserfreie Azin 110 zwar intermediär entstanden ist, jedoch so unbeständig ist, daß es nicht gefaßt werden kann.

Nach einem Verfahren von französischen Autoren[42] lassen sich Ketone über Oxaziridin-Zwischenstufen in offenkettige Azinsysteme überführen. Danach erscheint es möglich, daß die Umsetzung des Diketons 101 mit Persäuren in Gegenwart von Ammoniak eventuell unter intramolekularer Cyclisierung zu 110 führt. Es wird jedoch laut NMR - Spektrum nur die ziemlich unbeständige 113 erhalten, die durch Kondensation mit einem Moläquivalent Ammoniak ohne Mitwirkung anwesender Persäure entsteht.



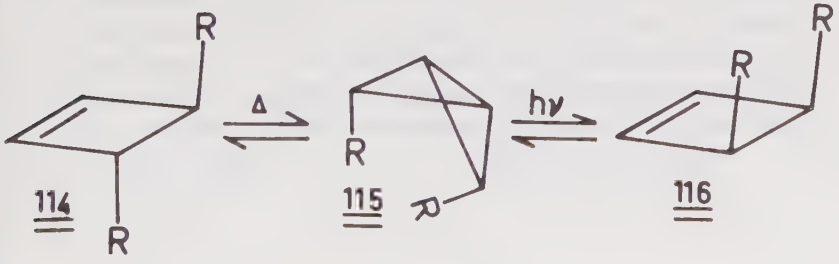
3.6 Diskussion der Ergebnisse

Kernstück des Kapitels 3 ist die durch Ag^+-Ionen katalysierte Valenzisomerisierung des Ozonids 57 zu Verbindung 100. Diese Reaktion ist überraschend, denn für die direkte Umwandlung eines Cyclobutens in ein Bicyclobutan gibt es noch kein Beispiel. Es erhebt sich die Frage nach der Art des hierbei ablaufenden Prozesses und der Rolle, die das Silbersalz dabei spielt. Bemerkenswert an dieser leicht ablaufenden Reaktion ist neben ihrer Stereospezifität die Tatsache, daß das Gleichgewicht der Isomerisierung vollständig auf der Seite des Bicyclobutan-Systems liegt, obwohl das Bicyclobutan mindestens 30 kcal/Mol mehr Spannungsenergie besitzt als Cyclobuten. Die gegensätzlichen Verhältnisse im System 57 $\rightleftharpoons$ 100 hängen offenbar mit der syn-Konfiguration des Ausgangsproduktes zusammen, denn das entsprechende anti-Ozonid reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht.

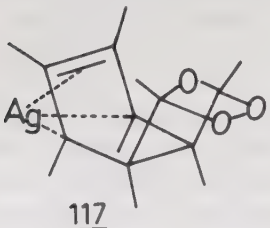
Diese Beobachtung kann man folgendermaßen erklären: in dem Ozonid 57 befinden sich vier Methylgruppen auf derselben Seite eines Cyclobutanringes, wodurch sie sich gegenseitig stark behindern. In dem Isomeren 100 dagegen befinden sie sich in gestaffelter Anordnung, wodurch ihre sterische Hinderung auf ein Minimum beschränkt ist. Dadurch wird das Isomerisierungsgleichgewicht praktisch quantitativ auf die Seite von 100 verschoben.
Im anti-Ozonid liegen jeweils nur zwei Methylgruppen auf derselben Vierringseite, was keinen Anlaß zur Isomerisierung gibt.

Die Herabsetzung sterischer Hinderung auf ein Mindestmaß ist offensichtlich auch der Grund für die glatt verlaufende thermische Isomerisierung von Octamethylcyclooctatetraen zu Octamethylsemibullvalen[43].

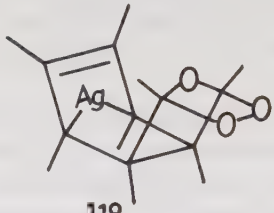
Gemäß den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie muß der direkte Übergang des Cyclobutens 114 in das Bicyclobutan 115 im Grundzustand ein $[\sigma 2s + \pi 2a]$ - Prozeß sein. Im Falle des Ozonids 57 ist jedoch - bedingt durch den notwendigerweise cis-verknüpften zweiten Vierring - die stereochemische Voraussetzung für die thermisch induzierte Umwandlung nicht erfüllt. Dagegen führt ein im angeregten Zustand erlaubter $[\sigma 2a + \pi 2a]$ - Prozeß von 116 nach 115.



Offenbar wird - ein synchroner Verlauf vorausgesetzt - das Symmetrieverbot durch die Anwesenheit des Silberkatalysators aufgehoben. Möglicherweise erfolgt die Neuorientierung der Orbitale aus einem Silber-Olefin-π-Komplex[44]. Nach MANGO und SCHACHTSCHNEIDER[45] ist die zweifache Koordination der d-Orbitale des Übergangsmetalls sowohl mit der π-Bindung als auch der gegenüberliegenden gespannten σ-Bindung Voraussetzung für den Ablauf der Valenzisomerisierung (Komplex 117). Eine weitere Möglichkeit der Deutung besteht darin, daß sich das Metall oxidativ in die gespannte Cyclobutan-σ-Bindung einschiebt, worauf eine nicht konzertierte Umlagerung erfolgen kann[46] (vgl. 118).



117



118

Zum Zeitpunkt des experimentellen Abschlusses dieser Arbeit sind noch nicht alle denkbaren Möglichkeiten zur Synthese des cyclischen Azins 110 ausgeschöpft. Es sind deshalb noch weitere Versuche zu seiner Darstellung geplant. Würde nämlich dieser Heterocyclus photochemisch genauso gespalten werden wie das isomere Azin 96, so könnte man auf diese Weise einen alkylsubstituierten Vertreter des Tetrahedrans bekommen und dessen Verhalten direkt mit demjenigen des Tetramethylcyclobutadiens vergleichen.

4 Über die Stereoselektivität der Reduktion von Ozoniden mit Lithiumaluminiumhydrid

4.1 Vorbemerkung

Im Zusammenhang mit der vergeblich versuchten Valenzisomerisierung von Hexamethyl-anti-cis-5.6-diacetyl-bicyclo [2.2.0] hexen-2 53 in das Cyclohexadien-Derivat 54 (vgl. Abschnitt 1.2.6.5) beabsichtigen wir, das Ozonid 57 mit Lithiumaluminiumhydrid zuerst in den entsprechenden sekundären Alkohol zu überführen. Nach dessen thermischer oder katalytischer Isomerisierung sollten die Alkoholgruppen zur Ketonstufe aufoxidiert werden, wobei das gewünschte Diketon 54 entstehen sollte.

Zunächst erscheint uns das NMR - Spektrum des Reduktionsproduktes des Ozonids 57 rätselhaft, denn es ist wider Erwarten komplex und enthält ein seltsames Aufspaltungsmuster, dessen Entstehung wir uns nicht sofort erklären können. Außerdem läßt das Spektrum vermuten, daß bei der Reduktion kein einheitliches Produkt entsteht. Diese Beobachtung veranlaßt uns, die Reduktion genauer zu untersuchen.

4.2 Stereochemie der Reduktion des syn-Ozonids 57

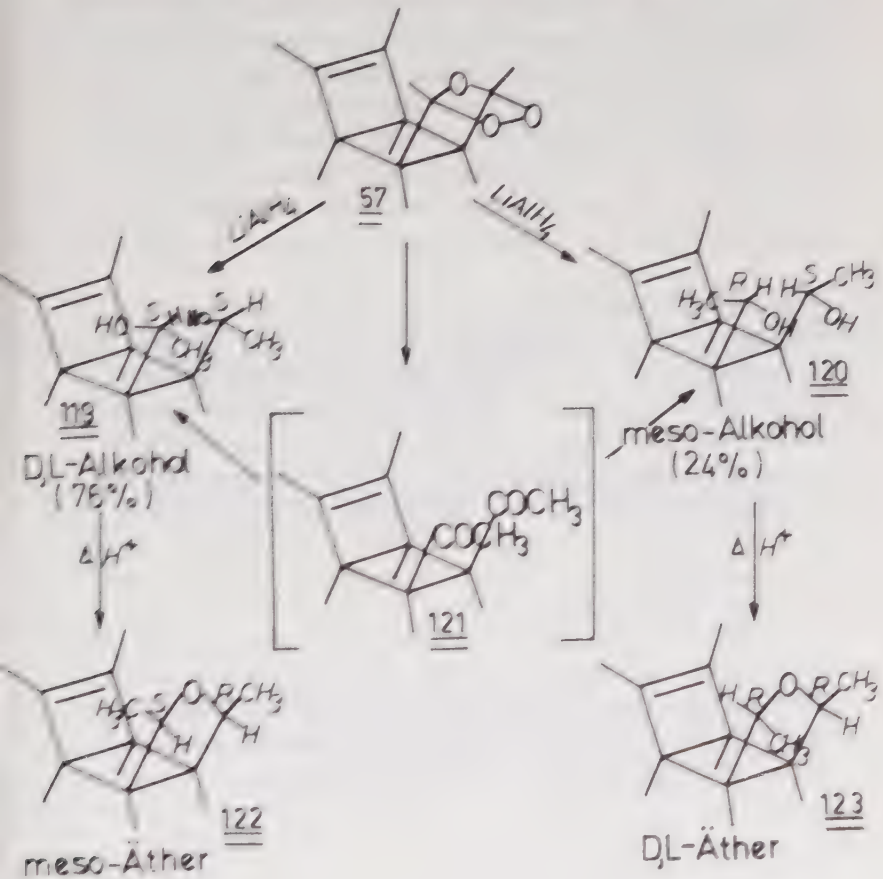
Das Reduktionsprodukt kristallisiert in farblosen Nadeln mit einem Schmelzintervall von 115 - 119°C[47]. Das IR - Spektrum zeigt eine breite OH-Bande bei 3200/cm und eine schwache Bande bei 1680/cm für die C=C-Doppelbindung des permethylierten Cyclobutenringes. Ein Dünnschicht-Chromatogramm des Rohproduktes zeigt zwei Substanzen an, die mit Petroläther : Äther = 1 : 1 als Laufmittel nur einen halben Zentimeter voneinander entfernt liegen.

Mittels Säulenchromatographie kann das Gemisch in zwei - wie sich später herausstellt stereoisomere - Alkohole zerlegt werden. Der zuerst eluierte Alkohol ist zu 14 Prozent im Gemisch enthalten, der zweite zu 76 Prozent. Dieses Verhältnis kann auch durch Auswertung des NMR - Spektrums vom Rohprodukt ermittelt werden. Die NMR - Spektren dieser beiden Alkohole unterscheiden sich in charakteristischer Weise voneinander. Die Daten finden sich in folgender Aufstellung:

Substanz I:	Quartett	bei τ = 5,95 (J = 6 Hz)	2 H	
	Singulett	" τ = 8,33	6 H	
	Singulett	" τ = 8,81	2 H	(OH)
Fp. 173-174°C	Dublett	" τ = 8,91 (J = 6 Hz)	6 H	
	Singulett	" τ = 9,05	6 H	
	Singulett	" τ = 9,07	6 H	
Substanz II:	Quartett	" τ = 5,94 (J = 6 Hz)	1 H	
	Quartett	" τ = 5,96 (J = 6 Hz)	1 H	
	Quartett	" τ = 8,36 (J = 1 Hz)	3 H	
	Quartett	" τ = 8,46 (J = 1 Hz)	3 H	
Fp. 130-131°C	Dublett	" τ = 8,78 (J = 6 Hz)	3 H	
	Dublett	" τ = 8,95 (J = 6 Hz)	3 H	
	Singulett	" τ = 9,03	2 H	(OH)
	Singulett	" τ = 9,08	9 H	
	Singulett	" τ = 9,10	3 H	

Warum entstehen hier zwei Produkte? Die Erklärung ist vermutlich darin zu sehen, daß durch die Reduktion zwei chirale Zentren erzeugt werden, deren Konfigurationen verschieden- oder gleichartig sein können. Ist das eine Zentrum R, das andere S konfiguriert, so kommt es zur intramolekularen Kompensation der Drehsinne, was zu der meso-Verbindung 133 führt.

(Die Benennung der Stereoisomeren erfolgt nach der R,S-Nomenklatur von CAHN, INGOLD und PRELOG.)
Durch das R,S-konfigurierte Molekül läßt sich eine Spiegelebene legen, wodurch die Protonensorten paarweise gleich werden und ein einfaches NMR - Spektrum entsteht (vgl. NMR - Daten von Substanz I). Haben die beiden chiralen C-Atome dieselbe Konfiguration, entweder beide R oder beide S, so ist keine Spiegelebene vorhanden, und es gibt deshalb keine äquivalenten Protonenarten, infolgedessen hat das Spektrum des racemischen Gemisches $\frac{119}{}$ ein wesentlich komplexeres Aussehen (Substanz II).



4.3 Stereospezifische Bildung cyclischer Äther durch S_Ni - Reaktionen

Beim Erhitzen der Alkohole 119 und 120 wird keine Isomerisierung, sondern die Bildung cyclischer Äther unter Austritt von Wasser beobachtet. Diese Reaktion kann auch in Gegenwart einer Säure bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Aus 119 entsteht dabei das Tetrahydrofuran-Derivat 122, das laut NMR - Spektrum im Gegensatz zum Ausgangsprodukt eine Spiegelebene besitzen muß. Stereochemisch entgegengesetzt bezüglich der Symmetrieeigenschaften des Produktes verläuft die Wasserabspaltung beim meso-Alkohol; hierbei geht dessen ursprüngliche Symmetrie verloren, was wiederum im NMR - Spektrum deutlich zu erkennen ist. Der entstandene Äther 123 stellt das racemische Gemisch der R,R- bzw. S,S-konfigurierten Verbindungen dar. Dieser Wechsel der Symmetrieeigenschaften bei der Reaktion ist durch die Konfigurationsumkehr an einem der beiden asymmetrischen C-Atome bedingt.

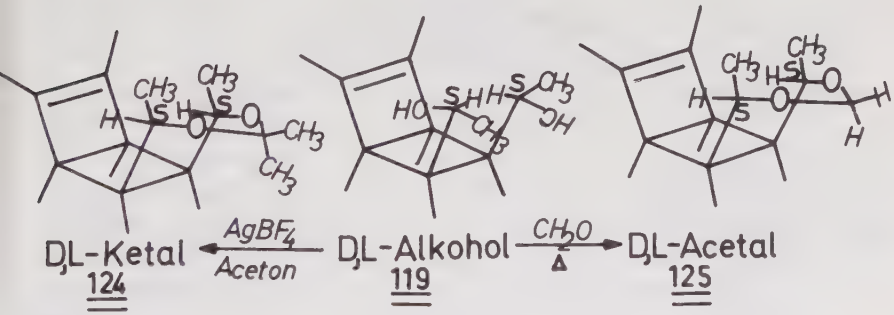
Dieser Befund läßt sich mit einer inneren nucleophilen Substitution (S_Ni) vereinbaren, die von einer WALDEN-Umkehr begleitet ist. Die Tatsache, daß sowohl die thermische als auch die säurekatalysierte Dehydratisierung stereospezifisch verlaufen, läßt vermuten, daß die Ablösung der einen OH-Gruppe unter gleichzeitigem Angriff des Nachbarsauerstoffs von der Rückseite her erfolgt.

4.4 Bildung eines cyclischen Ketals bzw. Acetals unter Konfigurationserhalt

Der Versuch, den Alkohol 119 mit Silbertetrafluoroborat in Aceton als Lösungsmittel in das entsprechende Cyclohexadien-Derivat zu überführen, endet mit der Isolierung des Ketals 124, das bei 176 - 177°C schmilzt.

Ohne das Silbersalz gelingt die Reaktion nicht, selbst längeres Kochen am Rückfluß führt nicht zu 124. Auch in diesem Falle erweist sich die NMR - Spektroskopie als wertvolles Hilfsmittel, um die stereochemischen Vorgänge zu erfassen. Das Spektrum der Verbindung 124 zeigt, daß die Molekülasymmetrie des eingesetzten Alkohols bei der Reaktion mit Aceton erhalten bleibt. Da bei der Ketalbildung die Bindungen zwischen den OH-Gruppen und den chiralen Zentren nicht gespalten werden, kann an keinem der Zentren eine Konfigurationsänderung eintreten.

Dieser Reaktionstyp kann im Prinzip auch ohne Zusatz von Silbertetrafluoroborat durchgeführt werden, wenn statt Aceton der reaktivere Formaldehyd eingesetzt und die Temperatur erhöht wird. Auf diese Weise entsteht das D,L-Acetal 125, dessen NMR - Spektrum zusätzlich ein AB-Quartett für die geminalen Protonen der Methylenbrücke aufweist.

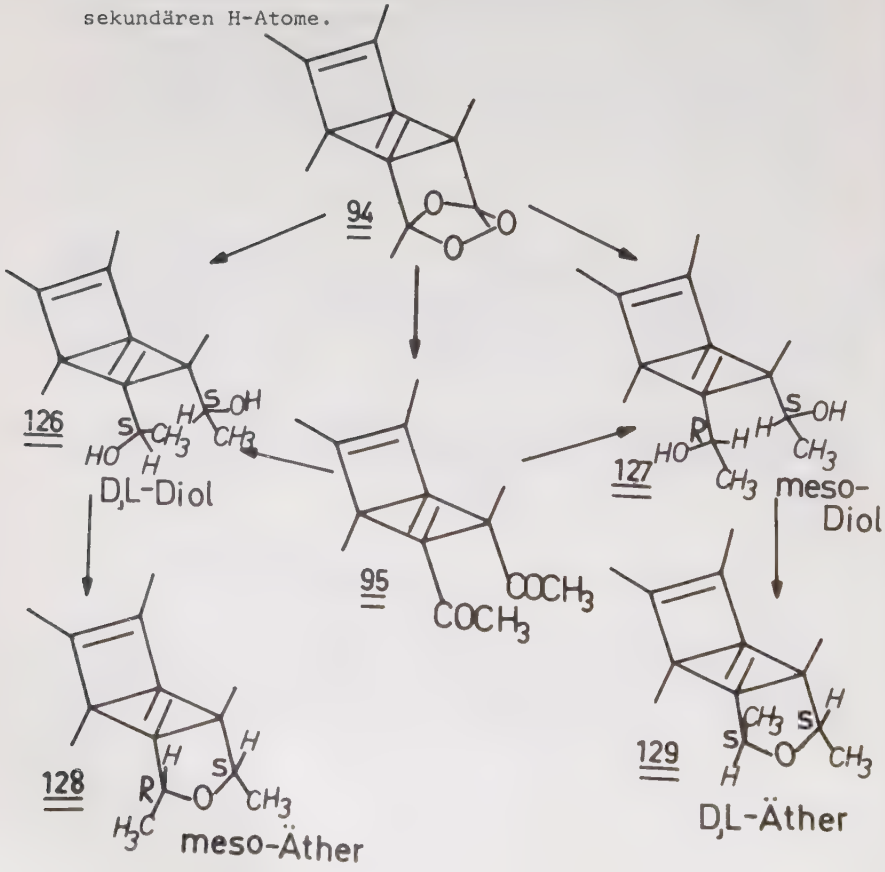


4.5 Stereochemie der Reduktion des anti-Ozonids 94

Um die Frage zu entscheiden, ob die Reduktion des Ozonids direkt zum Alkohol führt, oder ob intermediär das Diketon 121 auftritt, werden das anti-Ozonid 94 und das durch

katalytische Hydrierung von 94 zugängliche Diketon 95 unter denselben Bedingungen reduziert und aufgearbeitet (in der syn-Reihe ist das Diketon 121 wegen der sehr schnell ablaufenden Oxa-Cope-Umlagerung nicht isolierbar). In beiden Fällen wird das gleiche schwer trennbare Gemisch aus ca. 45 Prozent meso-Diol 127 (Fp. 104 - 105°C) und 55 Prozent D,L-Diol 126 (Fp. 106 - 108°C) erhalten.

Die stereochemische Zuordnung erfolgt auch hier auf NMR - spektroskopischem Wege. Die symmetrische Verbindung 127 liefert drei Singuletts für je zwei Methylgruppen an den Vierringen, ein Dublett für die beiden Methylgruppen an den chiralen C-Atomen und ein Quartett für die beiden sekundären H-Atome.



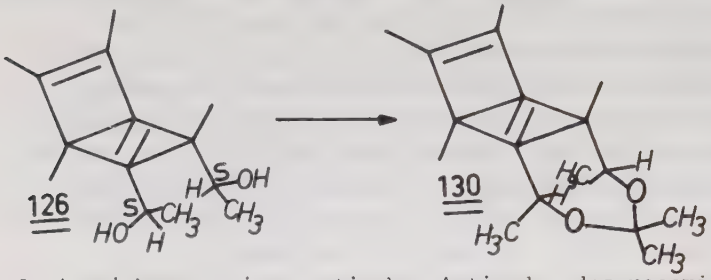
Die Asymmetrie des racemischen Alkohols 126 läßt sich bei der Meßtemperatur von 37°C nicht so deutlich nachweisen wie dies beim entsprechenden syn-Alkohol 119 der Fall ist. Die Signale sind schwach verbreitert, das Spektrum ist weder für eine symmetrische noch für eine unsymmetrische Verbindung charakteristisch. Die freie Drehbarkeit um die C-C-Achsen zwischen Vierring und chiralen Zentren ist in der syn-Verbindung 119 stark eingeschränkt oder sogar völlig unterbunden, weil sich hier sowohl die sekundären Alkoholgruppen gegenseitig behindern als auch eine sterische Wechselwirkung dieser Gruppen mit den nahestehenden Methylgruppen an der Cyclobuten-Doppelbindung auftritt. Dadurch wird die Molekülasymmetrie fixiert, und die Anisochronie der Protonen kann sich im NMR - Spektrum voll auswirken.

Beim anti-Diol 126 fehlt die Behinderung durch die Methylgruppen des Cyclobutenringes, die Rotation der sekundären Alkoholgruppen kann an diesem Molekül in begrenztem Umfang stattfinden. Obwohl in jeder beliebigen Phase der Rotation die Protonen nicht äquivalent sein können, findet man im NMR - Spektrum diesen stereochemischen Effekt nur schwach ausgeprägt.

Daß es sich bei der Verbindung 126 wirklich um das zu 119 analoge D,L-Diol handelt, kann folgendermaßen gezeigt werden: beim Abkühlen der NMR-Probe auf etwa -20°C wird eine Aufspaltung der Signale beobachtet, die offenbar durch das Einfrieren der Rotationen zustande kommt; das Spektrum zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum von 119. Eine irreversible Aufhebung der Drehbarkeit ist auch hier durch thermische oder säurekatalysierte Cyclisierung möglich, wobei der Äther 128 gebildet wird. Die Reaktion führt stereospezifisch zum symmetrischen Produkt, was beim sehr wahrscheinlichen Ablauf eines intramolekularen S_Ni-Mechanismus nur unter der Annahme zu verstehen ist, daß der racemische Alkohol 126 vorliegt.

Aus dem symmetrischen meso-Alkohol 127 entsteht schon beim Stehenlassen bei Raumtemperatur binnen 40 Stunden quantitativ der unsymmetrische Äther 129.

Unter Erhaltung der Konfiguration an beiden chiralen C-Atomen läßt sich analog zur Verbindung 124 der syn-Reihe auch hier das entsprechende Ketal 130 darstellen.

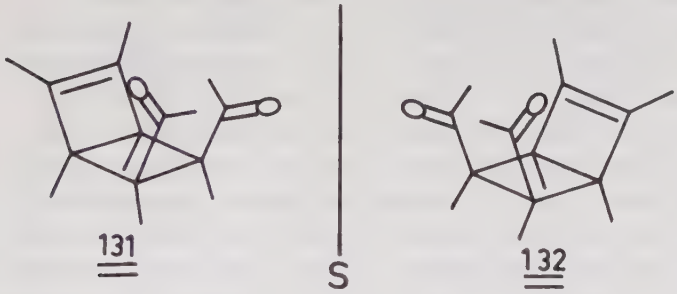


4.6 Anreicherung eines optischen Antipoden des racemischen Alkohols 119 durch asymmetrische Induktion

Für die Entstehung der unsymmetrischen Alkohole 119 und 126 gibt es jeweils zwei gleich-wahrscheinliche Möglichkeiten, die entweder zum S,S- oder R,R-Diol führen, welche sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, d.h. es handelt sich um racemische Gemische. Um dies zu zeigen, wird der D,L-Alkohol 119 an verschiedenen optisch aktiven Adsorbentien chromatographiert. Es gelingt jedoch in keinem Fall, eine genügende Anreicherung der optischen Antipoden zu erzielen. Die Drehwerte der abgenommenen Fraktionen sind zu gering, um als Beweis für das Vorliegen eines racemischen Gemisches gelten zu können.

D. SEEBACH und H. DAUM[+] haben Lithiumaluminiumhydrid durch den Einbau eines chiralen Liganden so modifiziert[++], daß es sich zur asymmetrischen Synthese optisch aktiver Alkohole aus Ketonen eignet. Prinzipiell sollte dieses chirale Reagenz auch das Ozonid 57 zu optisch aktivem Material reduzieren.

In Abschnitt 4.5 wird gezeigt, daß die Reduktion des Ozonids über die Zwischenstufe 121 verläuft. Von diesem Diketon können die beiden "trans"-Konformere 131 und 132 (diese "trans"-Anordnung der Carbonylgruppen ist aus elektrostatischen Gründen am günstigsten) existieren, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.



Vorausgesetzt, daß die Reaktion des chiralen komplexen Hydrids mit einem der beiden intermediär entstandenen

+) Prof. Dr. D. SEEBACH und Dipl. chem. H. DAUM
Universität 63 Gießen

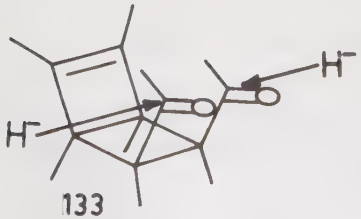
++) Es handelt sich bei dem chiralen Liganden um:
(S,S)-(-)-2.3-Dihydroxy-1.4-bis(dimethylamino)-butan
$[\alpha]_D^{25} = 34^o$ (c = 2, Benzol)

Antipoden 131 oder 132 wegen des unterschiedlichen Energieinhaltes der diastereomeren Übergangszustände schneller erfolgt, und daß sich das Konformerengleichgewicht rasch zugunsten des schneller reagierenden Antipoden verlagert, könnte optisch aktiver Alkohol entstehen.
Die Durchführung des Experiments ist zwar noch nicht abgeschlossen, die bisher erhaltenen vorläufigen Befunde bestätigen jedoch die Richtigkeit dieser Überlegungen.

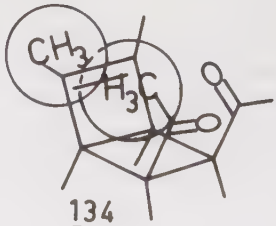
4.7 Diskussion der Ergebnisse

Die Reduktion der Ozonide 57 und 94 nimmt insofern einen unvorhergesehenen Verlauf, als sie zu Produkten führt, deren NMR - Spektren eine direkte Aussage über die Stereochemie dieser Reaktion gestatten. Die beobachtete hohe Stereoselektivität bei der Reduktion des syn-Ozonids hat wahrscheinlich folgenden Grund: das als Zwischenstufe auftretende Diketon 121 kann bezüglich der Acetylgruppen zwei verschiedene Orientierungen einnehmen; entweder die symmetrische Anordnung 133, bei der sich die Methylgruppen bzw. die Keto-Sauerstoffatome in "cis"-Stellung befinden, oder die Konformation 134 mit "trans"-ständigen Methylgruppen.

Im Konformeren 134 sind die Abstoßung der polaren Gruppen sowie die sterische Hinderung der Methylgruppen durch die trans-Lage erheblich vermindert, weshalb die von den ungehinderten Außenseiten (Pfeile) angreifenden Hydridionen vorwiegend (76 Prozent) den racemischen Alkohol 119 liefern.

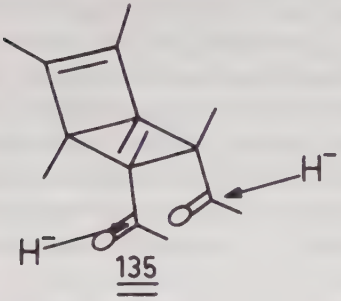


133

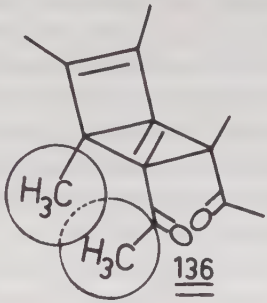


134

Beim anti-Diketon 95 ist jedoch die entsprechende Orientierung mit trans-ständigen Acetylgruppen nicht in gleichem Maße begünstigt, weil die sterische Hinderung der in Struktur 136 eingekreisten Methylgruppen wesentlich größer ist als die Behinderung der in 134 ebenfalls durch Kreise markierten Gruppen. Dies hat die Abnahme der Stereoselektivität zur Folge.



135



136

Beim Erhitzen der Alkohole wird keine Isomerisierung zum Sechsring sondern die Bildung cyclischer Äther beobachtet. Diese Reaktionen lassen sich als innere nucleophile Substitutionen interpretieren, die von einem Konfigurationswechsel an einem der beiden chiralen Zentren begleitet werden (WALDEN-Umkehr).
Mit Aceton oder Formaldehyd bilden sich cyclische Ketale bzw. Acetale ohne Änderung der Konfiguration an den asymmetrischen C-Atomen.

C Zusammenfassung

Valenzisomerisierungen bei Aza-Derivaten von $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffen

Darstellung und Eigenschaften eines Diaza-Derivates 22 des 9.10-Dihydronaphthalins werden beschrieben. Bei seiner Thermolyse tritt keine elektrocyclische Ringöffnung zum Diaza- [10] annulen ein. Eine sigmatrope [1.5] - Kohlenstoffverschiebung und anschließende Tautomerisierung führen zu dem wegen seiner Empfindlichkeit nicht sauber isolierbaren Zwischenprodukt 29, das bei 100°C teils unter Abspaltung von Benzonitril in 2.3-Dimethyl-benzophenonimin 30, teils unter formalem Verlust von Methan in 5-Methyl-1.4-diphenylphthalazin 31 übergeht. In Gegenwart einer Base (z.B. Kalium-tert.-butylat) wird im wesentlichen das Phthalazin 31 gebildet.

Für die thermische Umwandlung von 22 werden zwei Alternativmechanismen diskutiert. Um eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten zu treffen, wird versucht, das permethylierte Pyridazin 32 darzustellen. In Analogie zur Synthese von 23 kann auch in der permethylierten Reihe die Pyridazinon-Stufe 37 erreicht werden; dieses cyclische Amid ist jedoch gegenüber metallorganischen Reagenzien völlig resistent. Es findet keine Umsetzung zu Verbindungen des Typs 32 statt. Ersatz des Amidwasserstoffs in 37 führt zu den Substitutionsprodukten 41a - d, deren Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen liefert jedoch durch Rückspaltung wieder das Pyridazinon. Daneben werden prinzipiell andere Synthesewege eingeschlagen, die jedoch alle nicht zum Ziel führen.

Auch der Zugang zum Tetraaza- [10] annulen-Ringsystem ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Der eine Weg über eine inverse DIELS - ALDER - Synthese scheitert daran, daß bei der Umsetzung von Diphenyltetrazin mit 2.3.4.5-Tetramethyl-2.5-dialkoxy-2.5-dihydrofuran 72 aus letzterem leicht Alkohol eliminiert wird. Der dabei entstehende Enoläther 75 gibt dann mit dem Tetrazin das Pyridazin-Derivat 78. Die andere Möglichkeit, nämlich die Kondensation einer geeigneten Diacetyl-Verbindung mit Hydrazin ist deshalb nicht durchführbar, weil das Diacetylozonid 80 unter diesen Bedingungen den Ozonidring abspaltet. Es wird in Abhängigkeit von der verwendeten Hydrazinmenge und dem Lösungsmittel entweder Tetramethylpyridazin 86 oder N-Amino-tetramethylpyrrol 85 gefunden.

Direkter Nachweis der Existenz von Tetramethylcyclobutadien

Ausgehend von Octamethyl-anti-tricyclo $[4.2.0.0^{2.5}]$ octadien-3.7 kann das Hydrat des anti-konfigurierten tricyclischen Pyridazins 96 synthetisiert werden. Die Photolyse dieser Verbindung führt bei Raumtemperatur quantitativ zu Tetramethylpyridazin 86 und zu dem syn-Kohlenwasserstoff 97. Beim Belichten von 96 in einer EPA-Matrix bei $-196^{\circ}C$ tritt eine Gelbfärbung auf, die beim Entfernen des flüssigen Stickstoffs verschwindet. Als Produkte der Tieftemperaturphotolyse werden in über 90 proz. Ausbeute 97 und 86 nachgewiesen.

Das UV - Spektrum der gelben Matrix weist ein Maximum bei 375 nm auf, das dem "freien" Tetramethylcyclobutadien zugeordnet werden kann. Es werden drei Hinweise auf einen Singulett-Grundzustand dieses Moleküls erhalten:

1.) die Stereospezifität der Dimerisierung zum syn-Tricyclus 97
2.) bei der Aufnahme eines paramagnetischen ESR - Spektrums tritt kein Signal auf
3.) die Abschätzung des Extinktionskoeffizienten der UV - Absorption ergibt einen Wert von etwa 200

Damit ist zum ersten Mal ein direkter spektroskopischer Beweis für die Existenz eines einfach substituierten Cyclobutadiens gelungen.

Ein Beitrag zum Tetrahedranproblem

Beim Behandeln des Ozonids 57 mit Silbertetrafluoroborat entsteht das isomere Bicyclobutan-Derivat 100, dessen Reduktion zum Diketon 101 führt. Der Ringschluß zum Pyridazin 110, dessen Photospaltung Tetramethyltetrahedran ergeben sollte, gelingt nicht. Dagegen ist das zweifache Blausäure-Addukt 112 leicht zugänglich. Versuche zur Abspaltung von Blausäure aus diesem Addukt sind bislang jedoch ohne Erfolg geblieben.

Über die Stereoselektivität der Reduktion von Ozoniden mit Lithiumaluminiumhydrid

Die Reduktion des Ozonids 57 mit Lithiumaluminiumhydrid liefert ein Gemisch des racemischen Alkohols 119 und des meso-Alkohols 120 im Verhältnis 76 : 24. Die Zuordnung der Konfigurationen läßt sich überraschenderweise direkt aus den NMR - Spektren ablesen. Die Bildung der cyclischen Äther 122 und 123 aus den entsprechenden Alkoholen verläuft unter Wechsel der Konfiguration an nur einem chiralen Zentrum (S_Ni-Mechanismus). Unter Erhalt der Konfiguration an beiden asymmetrischen C-Atomen erfolgt die Bildung der Acetale 124 und 125. Die Reduktion des anti-Ozonids 94 bzw. des anti-Diketons 95 hat nur schwach stereoselektiven Charakter. In der anti-Reihe werden dieselben stereochemischen Effekte registriert wie in der syn-Reihe.

D Experimenteller Teil

Die NMR - Spektren wurden mit Geräten der Firma VARIAN (VARIAN A 60, T 60, HA 100 und XL 100) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard.
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1.1 Darstellung und Thermolyse von 1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatetraen-2.4.7.9

1.1.1 1.2-Dimethyl-1.2-dihydrophthalsäureanhydrid 19:

Die Darstellung dieser Verbindung ist zwar bereits beschrieben[2)], da jedoch bei der Nacharbeitung Schwierigkeiten auftraten, sei folgende Vorschrift angegeben:
40,00 g Dimethylmaleinsäureanhydrid wurden zusammen mit 80 ml flüssigem Butadien und einer Spatelspitze Hydrochinon in einem Schüttelautoklaven 72 Stunden auf 180°C erhitzt. Der kristalline Anteil des Rohproduktes wurde fünf Stunden mit 300 ml 2n KOH gerührt, danach vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit konz. HCl angesäuert. Die ausgefallene Dimethyl-tetrahydrophthalsäure wurde durch mehrmaliges Kochen mit Chloroform von nichtumgesetzten Dimethylmaleinsäureanhydrid befreit. Die so erhaltene Dimethyl-tetrahydrophthalsäure ließ sich durch vierstündiges Kochen mit Acetanhydrid in 1.2-Dimethyl-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäureanhydrid überführen:
20 - 25 g farblose Kristalle vom Schmp. 98°C.

Durch Bromierung dieses Anhydrids mit der äquimolaren Menge N-Bromsuccinimid in Gegenwart einer katalytischen Menge Dibenzoylperoxid wurde quantitativ das monobromierte Anhydrid erhalten. Die HBr-Abspaltung zu dem gewünschten Anhydrid 19 gelang mit der Stickstoffbase 1.5-Diaza-bicyclo-[5.4.0] undecen-5[48)].

10,00 g Bromanhydrid wurden in abs. Äther gelöst und eine ätherische Lösung der äquimolaren Menge der genannten Base (5,86 g, frisch destilliert) bei 0°C unter Stickstoff zugetropft. Danach wurde die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, vom ausgefallenen Salz abdekantiert, die ätherische Lösung eingeengt und der ölige Rückstand an einer Kieselgel-Säule (Petroläther/Äther = 4 : 1) chromatographiert: 4 - 4,5 g (58 - 65%) farblose Kristalle (Petroläther) vom Schmp. 66°C.

2-Hydroxy-4-oxo-1.5-dimethyl-2-phenyl-3-oxa-bicyclo [4.3.0] nonadien-6.8 20:

5,00 g Anhydrid 19 wurden in abs. Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung der moläquivalenten Menge Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach 12-stündigem Rühren, Ansäuern, Abtrennen der Ätherphase und Verdunsten des Lösungsmittels verblieb ein farbloses Öl, das zur weiteren Reinigung an SiO_2 (Petroläther/Äther = 4 : 1) chromatographiert wurde: 4,90 g (68%) farblose Kristalle, die aus Äther umkristallisiert bei 131 - 133°C schmolzen.

$C_{16}H_{16}O_3$	(256,3)	Ber.	C	74,98	H	6,29
		Gef.	C	74,85	H	6,25

IR (CCl_4): OH-Banden bei 3600 und 3350/cm, Lacton-Doppelbande bei 1795 und 1760/cm

UV (Methanol): Maxima bei 257,5 (= 4920) und 264,5 nm (ε = 4820)

5.6-Dimethyl-5-benzoyl-cyclohexadien-1.3-carbonsäure-6-methylester 21

Zweitägiges Stehen von 10,00 g Pseudosäure 20 mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethanlösung gab nach

Abziehen des Lösungsmittels und Filtration des Rohproduktes über eine SiO_2-Säule (Petroläther/Äther = 9 : 1) 8,05 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 81°C (aus Pentan/Äther).

$C_{17}H_{18}O_3$ (270,3) Ber. C 75,53 H 6,71
Gef. C 75,60 H 6,93

IR (CCl_4): Estercarbonylbande bei 1730/cm, Benzoylbanden bei 1680, 1600 und 1580/cm
UV (Methanol): λ_{max} = 241,5; 265,5 nm; ε = 7750 und 5350
NMR (CCl_4): mτ = 2,2 - 2,9 (5 H), mτ = 3,6 - 4,6 (4 H), sτ = 6,34; 8,41; 8,73 (je 3 H)

5-Oxo-1.6-dimethyl-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatrien-2.7.9 23

5,50 g Benzoylester 21 wurden mit 8 ml Hydrazinhydrat in 550 ml Methanol zehn Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß gekocht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und nicht-umgesetztes Hydrazinhydrat mit Wasser ausgewaschen. Abziehen des Chloroforms und Reinigung des Rohproduktes an SiO_2 (PÄ/Ä = 1 : 1) ergab 2,10 g (41%) farblose Kristalle. Aus Methanol umkristallisiert schmolzen sie bei 175°C.

$C_{16}H_{16}N_2O$ (252,3) Ber. C 76,16 H 6.39 N 11,10
Gef. C 76,22 H 6,45 N 11,18

IR (KBr): charakteristische Banden bei 3210, 3100, 2940 und 1660/cm
UV (Methanol): λ_{max} = 257 nm (ε = 14500)
NMR ($CDCl_3$): breites s τ = 2,61 (5 H); mτ = 3,8 - 4,7 (4 H); sτ = 8,55 (3 H) und sτ = 8,69 (3 H)

1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] deca-tetraen-2.4.7.9 22

1,50 g Pyridazinon 23 wurden mit fünf Moläquivalenten einer Phenyllithium-Lösung versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Lösungen wurden möglichst schnell getrocknet und bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an einer Aluminiumoxid-Säule (Elution mit Äther/Methylenchlorid = 9 : 1) und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ergab nach Umkristallisieren aus Äther 0,45 g (24%) gelbe Kristalle vom Schmp. 121°C (Zersetzung).

$C_{22}H_{20}N_2$	(312,4)	Ber.	C 84,58	H 6,45	N 8,97
		Gef.	C 84,29	H 6,58	N 9,13
Mol.-Gew.		Gef.	310,9 ($CHCl_3$, osmometr.)		

2.3-Dimethyl-benzophenonimin 30

Bei der Synthese von 30 wurde die Vorschrift zur Darstellung des unsubstituierten Benzophenonimins[49] befolgt.
Es wurden 20,00 g 2.3-Dimethyl-benzoesäurenitril mit 125 ml einer 1,24 molaren ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung versetzt. Dieser Ansatz lieferte 16,2 g (51%) Imin 30, das bei 65°C schmolz.

$C_{15}H_{15}N$	(209)	Ber.	C 86,12	H 7,18	N 6,70
		Gef.	C 85,95	H 7,25	N 6,76
Mol.-Gew.		Gef.	207,1 ($CHCl_3$, osmometr.)		

Beschreibung der Thermolyse von 22

Eine Lösung von 316 mg 22 in Toluol oder o-Dichlorbenzol wurde fünf Stunden auf 100°C erhitzt. Nach anschließender Vakuumdestillation der Lösung verblieb ein dunkler Rückstand. Ein Dünnschichtchromatogramm dieses Rückstandes zeigte zwei Substanzen an, deren R_F-Werte mit denen von 2.3-Dimethyl-benzophenonimin und 5-Methyl-1.4-diphenyl-phthalazin übereinstimmten. An SiO_2 konnte mit reinem Äther 173 mg (83%) Imin 30 und mit Äther/Methylenchlorid = 7 : 3 42 mg (14,2%) Phthalazin 31 eluiert werden. Das Destillat wurde gaschromatographisch analysiert. Neben dem Lösungsmittel-Peak tauchte ein weiterer auf, dessen Retentionszeit mit der von Benzonitril übereinstimmte. Der Benzonitril-Anteil war in Bezug auf die Menge des entstandenen Imins 30 äquimolar.

In einem weiteren Versuch wurden 185 mg 22 in Pyridin bei 100°C thermolysiert. Die analoge Aufarbeitung ergab: 43,6 mg (35%) Imin 30 und 73 mg (41,5%) Phthalazin 31. Im Destillat befanden sich 35,1 mg (57,5%) Benzonitril.

Versuche zum Nachweis der Zwischenstufe 29

180 mg 22 wurden in Benzol gelöst und zehn Stunden auf 60°C gehalten, wonach laut NMR - Spektrum kein Ausgangsprodukt mehr aber auch noch kein 30 oder 31 vorhanden waren. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum bei Raumtemperatur blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.
Beim Versuch, das Zwischenprodukt 29 mit Tetracyanäthylen abzufangen, entstand eine schwarz-braune Masse, deren Chromatographie zu keinem definierten Produkt führte.

1.2 Versuche zur Darstellung von Hexamethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatetraen-2.4.7.9

1.2.2 Synthese des Pyridazinons 37

1.5.6.7.8.9-Hexamethyl-2-hydroxy-4-oxo-2-phenyl-3-oxa-bicyclo [4.3.0] nonadien-6.8 36

3,00 g (12,7 mMol) des Anhydrids 35 wurden in 120 ml abs. Äther gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit der moläquivalenten Menge einer ätherischen Phenyllithium-Lösung versetzt. Die entstandene gelbliche Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, bis pH = 5 angesäuert, die Ätherphase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte hinterließen nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und Abziehen des Lösungsmittels ein schwach gelbes Öl, das zur weiteren Reinigung an Kieselgel chromatographiert wurde. Mit PÄ/Ä = 9 : 2 wurden 1,95 g (49%) 36 eluiert. Farblose Kristalle (aus Äther/Petroläther), Fp. 145 - 147°C.

$C_{20}H_{24}O_3$ (312,4)	Ber.	C 76,89	H 7,74
	Gef.	C 76,34	H 7,56
Mol.-Gew.	Gef.	311 ($CHCl_3$, osmometr.)	

Trotz mehrfacher Reinigung einer Probe dieser Verbindung gelang es nicht, sie von kleinen Mengen einer Begleitsubstanz zu befreien, weshalb schlechte Analysenwerte erhalten wurden.

IR (CCl_4): OH-Banden bei 3500 und 3590/cm, Lactonbande bei 1780/cm

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-5-benzoyl-cyclohexadien-1.3-carbonsäure-6-methylester 38

4,00 g (12,8 mMol) Pseudosäure 36 wurden mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das an einer SiO_2-Säule chromatographiert wurde. Mit PÄ/Ä = 9 : 1 wurden 3,3 g (80% d. Th.) Benzoylester 38 erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 98 - 99°C (aus Methanol/Wasser).

$C_{21}H_{26}O_3$ (326) Ber. C 77,27 H 8,03
Gef. C 77,18 H 8,16

IR (CCl_4): Estercarbonylbande bei 1730/cm, Benzoylbanden bei 1680, 1600 und 1580/cm
NMR ($CDCl_3$): τ = 2,8 (5 H, Singulett); 6,3 (3 H,Singulett); 8,26 (3 H, Singulett); 8,40 (3 H, Singulett); 8,48 (3 H, Singulett); 8,74 (3 H, Singulett); 8,82 (3 H, Singulett); 8,94 (3 H, Singulett)

1.6.7.8.9.10-Hexamethyl-5-oxo-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo [4.4.0] decatrien-2.7.9 37

5,80g (17,7 mMol) Benzoylester 38 wurden in 200 ml Äthylenglykol gelöst und mit 20 ml 95 proz. Hydrazinhydrat versetzt. Dann wurde die Mischung 12 Stunden auf schwachen Rückfluß gebracht (Badtemperatur ca. 200°C). Die erkaltete Lösung wurde auf 1,5 l Wasser gegossen, wobei durch wasserunlösliche Bestandteile eine milchige Trübung entstand. Dann wurde dreimal mit je 100 ml Chloroform unter Zugabe von NaCl extrahiert, die Extrakte vereinigt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein öliges Produkt zurück, das durch Chromatographie an SiO_2 gereinigt wurde.

Mit PÄ/Ä = 1 : 1 wurden 2,2 g (42% d. Th.) Pyridazinon 37 gewonnen. Eine aus Äther umkristallisierte Probe schmolz bei 207 - 208°C.

$C_{20}H_{24}N_2O$ (308,4) Ber. C 77,88 H 7,87 N 9,08
Gef. C 77,89 H 7,96 N 9,17

Mol.-Gew. Gef. 304,1 ($CHCl_3$, osmometr.)

IR (KBr): charakteristische Banden bei 3210, 3100, 2910 und 1660/cm
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 257 nm (ϵ = 13700)
NMR ($CDCl_3$): τ = 1,0 (breites NH-Signal); 2,7-3,0 (5 H, Multiplett); 8,26 (6 H, Singulett); 8,42 (3 H, Singulett); 8,54 (3 H, Singulett); 8,65 (3 H, Singulett); 8,90 (3 H, Singulett)

Wurde das NMR - Spektrum in $CDCl_3$ mit 40 Prozent Benzol aufgenommen, so waren alle Methylgruppen getrennt sichtbar.

1.2.3 Umsetzung des Pyridazinons 37 mit metallorganischen Reagenzien

400 mg 37 wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und mit fünf Moläquivalenten einer Phenyllithium-Lösung tropfenweise versetzt. Dann wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab ein blaßgelbes Öl, aus dem farblose Kristalle auskristallisierten, die sich als Ausgangsprodukt erwiesen. Durch Chromatographie an SiO_2 wurden ca. 95 Prozent Pyridazinon 37 zurückgewonnen. Alle weiteren Versuche, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden (vgl. allgemeiner Teil), nahmen einen ähnlichen Verlauf.

1.2.4 N-Derivate des Pyridazinons 37

N-Acetyl-Derivat 41a

230 mg 37 wurden in 13 ml Acetanhydrid p.A. gelöst und diese Lösung zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des überschüssigen Acetanhydrids im Vakuum wurde der Rückstand aus Petroläther/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 230 mg (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 102 - 103°C.

IR (CCl_4): drei Banden im Carbonylbereich bei 1710, 1730 und 1760/cm

NMR (CCl_4): τ = 2,6 - 3,2 (5 H, Multiplett);
7,63 (3 H, Singulett);
8,3 (6 H, schwach verbreitertes Singulett);
8,43 und 8,53 (je ein schwach verbr. 3 H-S.);
8,73 und 8,97 (je ein 3 H-Singulett)

N-Pivaloyl-Derivat 41b

200 mg 37 wurden mit zwei ml Pivaloylchlorid fünf Stunden auf 150°C erhitzt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Säurechlorids blieb ein Öl zurück, das beim Behandeln mit etwas Petroläther kristallisierte. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Petroläther/Äther wurden 198 mg (78%) Derivat 41b vom Schmp. 115 - 117°C erhalten.

IR (CCl_4): Carbonylbanden bei 1680 und 1740/cm

N-Äthoxycarbonyl-Derivat 41c

Eine Lösung von 400 mg 37 in 5 ml Chlorameisensäureäthylester wurde zehn Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chlorameisensäureäthylesters wurde der Rückstand aus Petroläther/Äther umkristallisiert.
Ausbeute: 300 mg (63%) farblose Nadeln vom Schmp. 125°C

IR (CCl_4): Banden bei 1730, 1760 und 1780/cm
NMR ($CDCl_3$): τ = 2,60 - 3,20 (5 H, Multiplett);
5,63 (2 H, Quartett, J = 7 Hz);
8,24 (6 H, Singulett); 8,44 (3 H, Singulett);
8,54 (3 H, Singulett);
8,64 (3 H, Triplett, J = 7 Hz);
8,65 (3 H, Singulett); 8,9 (3 H, Singulett)

N-Piperidino-methyl-Derivat 41d

500 mg Pyridazinon 37 wurden mit Formaldehyd und Piperidin als sekundärem Amin[10] in das MANNICH-Addukt 41d übergeführt.
Ausbeute: 530 mg (81%) verfilzte Nädelchen vom Schmp. 76 - 77°C.

IR (CCl_4): starke Ketobande bei 1670/cm
NMR (CCl_4): τ = 2,75 - 3,15 (5 H, Multiplett);
5,45 (2 H, AB-Quartett);
7,20 - 7,50 (4 H, Multiplett);
8,08 - 8,75 (21 H, Multiplett mit 5 herausragenden Spitzen von 5 Methylgruppensinguletts);
8,99 (3 H, Singulett)

1.2.5 Rückspaltung der N-Derivate bei der Einwirkung metallorganischer Reagenzien

Da die Umsetzungen der Derivate 41a - d mit metallorganischen Reagenzien (z.B. Phenylmagnesiumbromid, Phenyllithium)und Lithiumaluminiumhydrid immer eine Rückspaltung zum Anion 40, das in wäßrigem Medium zum Pyridazinon 37 protoniert wurde, bewirkten, wird hier auf die Beschreibung der Versuche im Detail verzichtet. In jedem Fall konnte nach Zersetzung der Reaktionsmischung durch anschließende Chromatographie der Rohprodukte über 90 Prozent Pyridazinon 37 zurückerhalten werden.

1.2.6.2 Reduktion des Benzoylesters 38

1,000 g (3 mMol) 38 wurde in 15 ml wäßrigem Alkohol gelöst; zu dieser Lösung wurden 32 mg Natriumborhydrid gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fielen 0,857 g (95%) des Lactons 47 feinkristallin aus. Eine aus Petroläther/Äther umkristallisierte Probe (farblose Nadeln) schmolz bei 119 - 120°C.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296) Ber. C 81,04 H 8,16
Gef. C 81,21 H 8,35

IR (CCl_4): Lactonbanden bei 1765/cm
NMR (CCl_4): τ = 2,82 - 3,35 (5 H, Multiplett);
5,07 (1 H, Singulett); 8,06 (3 H, Singulett);
8,36 (3 H, Singulett); 8,53 (3 H, Singulett);
8,67 (3 H, Singulett); 9,07 (6 H, Singulett)

1.2.6.4 Umsetzung der Dicarbonsäure 49 und des Anhydrids 50 mit Phenyllithium

1,03 g 49 wurden mit fünf Moläquivalenten Phenyllithium versetzt und neun Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab beim Ansäuern der wäßrig-alkalischen Phase 0,5 g Ausgangsprodukt 49. Der Rückstand der ätherischen Phase wurde chromatographiert. Das hierbei gewonnene ölige Produkt enthielt laut IR - Spektrum OH-Gruppen und laut NMR - Spektrum mehr als zwei Phenylreste.

0,5 g 50 wurden mit zwei Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid versetzt. Bei dem nach der Aufarbeitung erhaltenen öligen Produkt handelte es sich laut NMR - Spektrum ausschließlich um das Oxa-Cope-Umlagerungsprodukt 52.

FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

Eine Lösung von 0,4 g Anhydrid 50 in Benzol wurde zu einer Suspension von 2 g Aluminiumchlorid (wasserfrei) in 25 ml Benzol bei Raumtemperatur getropft. Die Aufarbeitung ergab quantitativ Hexamethylbenzol.

1.2.6.6 Versuche zur Isomerisierung des syn-Ozonids 57

100 mg 57 wurden ohne Lösungsmittel erhitzt, oberhalb 180°C trat Zersetzung der Substanz ein. Neben Ausgangsprodukt wurde nur Hexamethylbenzol isoliert.

Eine Lösung von 200 mg 57 in Äther wurde mit drei Tropfen Bortrifluoridätherat versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde Acetanhydrid abgespalten und quantitativ Hexamethylbenzol gebildet.

1.2.6.7 Versuch einer inversen DIELS-ALDER-Reaktion

1,00 g Diphenyltetrazin wurde mit einem Überschuß Hexamethyldewarbenzol langsam bis auf 200°C erhitzt. Dabei wurde neben unumgesetzten Tetrazin nur Hexamethylbenzol erhalten.

Das HCl-Addukt 62 reagierte ebenfalls nicht mit Diphenyltetrazin. Oberhalb 200°C wurde das Reaktionsgemisch schwarz und lieferte kein definiertes Produkt.

1.2.6.8 Thermolyse des Azins 63

100 mg 63 wurden unter Stickstoff ohne Lösungsmittel fünf Minuten lang auf 180°C erhitzt. Hierbei entstand aus der pulvrigen Substanz unter Gasentwicklung ein gelbes Öl komplexer Zusammensetzung. Beim Erhitzen von 63 in Bromoform auf 140°C trat ebenfalls Gasentwicklung auf, jedoch wurde auch hier kein definiertes Produkt gewonnen.

1.2.6.9 Pyridazinon 37 und MEERWEIN-Reagenz

Eine Lösung von 200 mg Pyridazinon 37 in 20 ml Methylenchlorid wurde tropfenweise mit der Lösung eines geringen Überschusses Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid versetzt. Die Aufarbeitung ergab ein Produkt, dem möglicherweise Struktur 67 zukommt.

1.3 Versuche zur Darstellung eines Tetraaza- [10] annulens

1.3.2 Das bei der Nacharbeitung[19] der oxydativen Spaltung von Tetramethyl-cis-cyclobuten-diol-1.2 mit Jodosobenzol in Äthanol entstandene Gemisch aus Jodbenzol und den cis-trans-isomeren Tetramethyl-2.5-dimethoxy-2.5-dihydrofuranen 72a,a ließ sich destillativ nur unvollständig trennen. Deshalb erfolgte die Reinigung mittels präparativer Gaschromatographie.

Auf der Säule (5 m Silikon, 140°C) wurde quantitativ ein Mol Äthanol eliminiert. Es entstand hierbei der Enoläther $\underline{\underline{75}}$ (R = C_2H_5), eine farblose Flüssigkeit mit $K_{p\ 1,3}$ = 37°C.

IR (CCl_4): exo-cyclische Doppelbindung bei 1655/cm
NMR (CCl_4): τ = 5,87 (1 H, Dublett, J = 2 Hz);
6,30 (1 H, Dublett, J = 2 Hz);
6,50 - 7,17 (2 H, Multiplett);
8,26 (6 H, enges Multiplett);
8,60 (3 H, Singulett);
8,88 (3 H, Triplett, J = 7 Hz)

Darstellung des Enoläthers $\underline{\underline{75}}$ (R = CH_3)

Eine Lösung von 10,30 g (83 mMol) Tetramethylfuran in 20 ml abs. Äther wurde mit 130 ml abs. Methanol versetzt und mit einem Kältebad auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluß eine -40°C kalte Lösung von 13,1 g (82 mMol) Brom in 65 ml Methanol unter Rühren so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung -25°C nicht überstieg. Dann wurde 30 Minuten weitergerührt und anschließend durch die saure Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion Ammoniak-Gas geleitet. Hierbei bildete sich Ammoniumbromid, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde eingeengt und anschließend destilliert. Eine Fraktion, die bei $K_{p\ 11}$ = 67°C abgenommen wurde, enthielt laut NMR - Spektrum die cis-trans-isomeren Verbindungen $\underline{\underline{72b}}$ und den Enoläther $\underline{\underline{75}}$ (R = CH_3).

Eine Trennung dieser Komponenten erwies sich selbst im Gaschromatographen als unmöglich. Bei 110°C bildete sich auf einer Silikon-Säule (5 m) wiederum quantitativ der entsprechende Enoläther $\underline{\underline{75}}$ (R = CH_3).

$C_9H_{14}O_2$ (154) Ber. C 70,13 H 9,07
Gef. C 69,93 H 9,01

IR (CCl_4): 2840/cm, C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppe; 1655/cm, exo-cyclische Doppelbindung; 1050 und 1075/cm, C-O-Valenzschwingungen
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 247 nm (ε = 14600)
NMR (CCl_4): τ = 5,85 und 6,18 (je ein Dublett für 1 H, J = 2 Hz); 7,03 (3 H, Singulett); 8,24 und 8,28 (6 H, zwei verbreiterte Singuletts); 8,60 (3 H, Singulett)

1.3.3 Inverse DIELS-ALDER-Reaktion von Diphenyltetrazin mit den Dimethoxy-dihydro-furan-Derivaten 72

3 ml des Rohketals wurden mit 1,2 g Diphenyltetrazin 59 ohne Zusatz von Lösungsmittel auf 130°C erhitzt. Hierbei trat schwache Gasentwicklung auf. Nach 3,5 Stunden war die Farbe der Reaktionsmischung von rot nach braungelb umgeschlagen. Dann wurde der flüssige Anteil destillativ abgetrennt und der dunkle Rückstand zweimal aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Das entstandene Pyridazin-Derivat 78 kristallisierte in blaßgelben Quadern vom Schmp. 113°C. Ausbeute: 1,14 g (68% d. Th. bezogen auf eingesetztes 59).

$C_{22}H_{20}N_2O$ (328) Ber. C 80,46 H 6,14 N 8,53
Gef. C 80,28 H 6,28 N 8,66

Mol.-Gew. Gef. 323 ($CHCl_3$, osmometr.)

Beim Umkristallisieren dieser Substanz aus CCl_4 wurden feine büschelige Nadeln erhalten, die bei 110°C schmolzen.

Die Analysenwerte dieser Nadeln lagen dicht bei denen eines 1 : 1- Adduktes des Pyridazins 78 und CCl_4.

$C_{23}H_{20}N_2OCl_4$ (482)	Ber.	C	57,26	H 4,14
	Gef.	C	61,04	H 4,55
Mol.-Gew.	Gef.	423 ($CHCl_3$, osmometr.)		

Wurden die Nadeln eine halbe Stunde im Vakuum (ca. 1 Torr) auf 100°C erhitzt, so stimmten die Analysenwerte der so behandelten Substanz mit denen einer aus Äther/Petroläther umkristallisierten Probe überein.

1.3.4 Reduktion des Diozonids 79 zum Diketo-ozonid 80

2,00 g (7,4 mMol) Diozonid 79 wurden zehn Stunden unter Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2,50 g (8 mMol) Triphenylphosphin in 200 ml abs. Benzol am Rückfluß gekocht. Dann wurde das Benzol abgezogen, der Rückstand mit 50 ml Äther digeriert und vom schwerlöslichen Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein blaßrotes, öliges Produkt zurück, das durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt wurde. Die Säule wurde möglichst kurz gewählt (Länge 20 cm, Durchmesser 3 cm), um die Kontaktzeit des Diketons 80 mit SiO_2 kurz zu halten. Mit PÄ/Ä = 3 : 1 wurden rasch (innerhalb von 30 Minuten) 0,69 g einer kristallinen Substanz gewonnen. Nach der Umkristallisation aus Äther wurden 0,63 g (35%) derbe Kristalle vom Schmp. 114 - 115°C erhalten.

$C_{12}H_{18}O_5$ (242,3)	Ber.	C	59,49	H 7,49
	Gef.	C	58,87	H 7,37

Intramolekulares Aldolkondensations-Produkt 81

Wurde das Diketon 80 an Aluminiumoxid chromatographiert, so wurde praktisch quantitativ das α,β - ungesättigte Fünfringketon 81 vom Schmp. 125 - 126°C isoliert.

$C_{12}H_{16}O_4$	(224)	Ber.	C	64,27	H	7,19
		Gef.	C	64,04	H	7,21

Mol.-Gew. Gef. 217,6 ($CHCl_3$, osmometr.)

1.3.5 Reaktion des Diketo-ozonids 80 mit Hydrazin in Eisessig als Lösungsmittel

1,30 g (5,3 mMol) 80 wurden in 40 ml Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Hydrazinhydrat in 5 ml Eisessig versetzt. Die Mischung wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf eine gekühlte Lösung von 100 g NaOH in 250 ml Wasser gegossen. Anschließend wurde dreimal mit Äther extrahiert. Die über K_2CO_3 getrockneten Ätherextrakte wurden eingeengt, wonach ein gelbes Öl im Kolben zurückblieb. Dieses Öl wurde mit PÄ/Ä vermischt, wobei Kristallisation einsetzte. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurde der Kristallbrei abgesaugt. Auf diese Weise wurden 0,53 g (65%) Tetramethylpyridazin-hydrat 86 erhalten, feine schwachgelbe Nadeln, die bei 68 - 69°C schmolzen.

$C_8H_{14}N_2O$	(154)	Ber.	C	62,30	H	9,15 N 18,35
		Gef.	C	62,31	H	9,00 N 18,04

Das Pikrolonat von 86, gelbe Nadeln, dargestellt durch fünfminütiges Erwärmen von 86 mit einem Überschuß Pikrolonsäure in Benzol auf 50°C, schmolz bei 205 - 208°C (Zersetzung).

Reaktion des Diketo-ozonids 80 mit Hydrazin in Methanol als Lösungsmittel

640 mg (2,6 mMol) 80 wurden in 25 ml abs. Methanol gelöst, mit 2,5 ml 85 proz. Hydrazinhydrat versetzt und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 500 ml Wasser verdünnt und anschließend mit Äther mehrmals extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das mit Petroläther etwas verdünnt wurde. Aus dieser Lösung schieden sich im Kühlschrank farblose Nadeln ab, die bei 122 - 123°C schmolzen.
Ausbeute: 154 mg (42% d. Th.).

$C_8H_{14}N_2$	(138,2)	Ber.	C 69,52	H 10,21	N	20,27
		Gef.	C 69,37	H 10,28	N	20,54

Nach den spektroskopischen Daten handelte es sich hierbei um N-Amino-tetramethyl-pyrrol 85.

Benzoyl-Derivat des Pyrrols 85

200 mg 85 wurden in 10 ml 2 n Kalilauge vorgelegt und 0,5 ml Benzoylchlorid zugegeben. Innerhalb weniger Minuten bildete sich ein kompaktes Klümpchen des noch unreinen Derivates. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Äther wurde von den glänzenden, unbeständigen Blättchen rasch ein NMR - Spektrum aufgenommen.

2 Direkter Nachweis der Existenz von Tetramethyl-cyclobutadien

2.2 Darstellung des cyclischen Azins 96

2,00 g (8 mMol) Diketon 95 wurden mit 12 ml 99 proz. Hydrazinhydrat versetzt. Dann wurde unter Rühren soviel Methanol zugesetzt, daß das Diketon gerade in Lösung ging.

Die klare Lösung wurde bei Raumtemperatur gut gerührt. Nach 20 Stunden hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet, von dem abgesaugt wurde. Durch mehrfaches Waschen mit Wasser wurden anhaftendes Hydrazin und Alkoholreste beseitigt. Anschließend wurde mit Äther, dann mit Petroläther gewaschen, wobei nicht umgesetztes Diketon herausgelöst wurde. Nach dem Trocknen verblieb ein weißes, schwerlösliches Pulver, das Hydrat des tricyclischen Azins 96. Ausbeute: 1,50 g (71% d. Th.), Schmp. 172°C unter Zersetzung.

$C_{16}H_{26}N_2O$ (262)	Ber.	C 73,24	H 9,99
	Gef.	C 73,59	H 9,84
Mol.-Gew.	Gef.	234 ($CHCl_3$, osmometr.)	

2.3 Photolyse von 96 bei Raumtemperatur

600 mg (2,3 mMol) 96 wurden in 60 ml UVASOL-Methylenchlorid suspendiert und in ein linsenförmiges Belichtungsgefäß aus Quarz überführt. Danach wurde das Gefäß 3,5 Stunden unter Kühlung mit einem Luftstrom (Föhn) mit zwei Niederdruck-Spirallampen (je 80 W, Firma GRÄNTZEL, Karlsruhe) durch Vycor-Filter bestrahlt. Dabei ging 96 allmählich in Lösung. Das Belichtungsende wurde durch NMR - Kontrolle (Probeentnahme nach jeweils 30 Minuten) ermittelt. Das schwachgelbe Photolysat wurde in einen Scheidetrichter gegeben und zweimal mit je 50 ml 0,5 n HCl ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Bicarbonat-Lösung von Säurespuren befreit, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der farblose kristalline Rückstand erwies sich als Octamethyl-syn-tricyclo [4.2.0.$0^{2,5}$] octadien-3,7 97 und wog 230 mg, 93 Prozent der theoretisch erwarteten Menge; Fp. 198-200°C.

Die saure wäßrige Phase wurde mit kalter verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes mit Kaliumcarbonat und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein blaßgelbes Öl (342 mg) zurück, das sich beim Digerieren mit wenig PÄ/Ä-Gemisch in einen nadeligen Brei verwandelte. Nach dem Kühlen auf 0°C wurde abgesaugt. Es kamen 300 mg (85% d. Th.) blaßgelbe Nadeln zur Auswaage, die bei 67 - 69°C schmolzen und in jeder Hinsicht mit dem in Versuch 1.3.5 erhaltenen Hydrat des Tetramethyl-pyridazins 86 identisch waren.

2.4 Photospaltung von 96 in einer Matrix bei -196°C

30 ml eines Gemisches aus 20 Prozent abs. Äther, 20 Prozent Isopentan und 60 Prozent Äthanol (UVASOL mit 4% Wasser) wurden mit 60 mg Pyridazin 96 ca. zehn Minuten lebhaft gerührt, wobei der größte Teil des weißen Pulvers in Lösung ging. Die gesättigte Lösung wurde filtriert und in sechs Quarzröhrchen verteilt. Nach zweimaligem Entgasen der Lösung wurden die Röhrchen in einem Quarzdewar mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt, wobei die Lösung zu einem farblosen Glas erstarrte.

Dann wurde 240 Minuten belichtet (2 x 100 W - ND - Hg-Lampe der Fa. GRÄNTZEL, Vycor). Schon nach kurzer Belichtungsdauer trat eine gelbe Färbung auf. Als die Röhrchen am Ende der Belichtung aus dem flüssigen Stickstoff herausgenommen wurden, verschwand die gelbe Farbe spontan, d.h. sobald die Matrix beweglich wurde, und es blieb eine farblose Lösung zurück. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand (54 mg) NMR - spektroskopisch untersucht.

Die Auswertung des Spektrums ergab, daß ca. 95 Prozent des Pyridazins 96 umgesetzt waren. Als Produkte der Tieftemperaturphotolyse entstanden wie bei der Belichtung bei Raumtemperatur der Kohlenwasserstoff 97 und das Pyridazin 86 in mehr als 90 Prozent Ausbeute. Daneben ließ sich eine kleine Menge des Diketons 95 nachweisen, das durch Hydrolyse von etwas Azin 96 entstanden war.

2.5 UV - Spektrum des Tetramethylcyclobutadiens

Eine UV-Durchflußküvette mit vakuumdichtem Verschluß (Fa. BACHHOFER) und 0,12 cm Schichtdicke wurde mit einer entgasten Lösung von 96 in EPA (Zubereitung siehe 2.4) gefüllt und in einem speziell konstruierten Dewargefäß der Firma CARY auf -196°C gekühlt. Die entstandene dünne Matrix wurde eine Stunde lang belichtet (2 x 80 W - ND - Spirallampen der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe; Vycor), wobei sie sich deutlich gelb färbte. Dann wurde die Matrix in den Strahlengang eines UV - Spektrographen (Typ X 14) der Firma CARY gebracht und ein Spektrum aufgenommen. Es wurde eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 375 nm registriert.

2.6 Aufnahme eines ESR - Spektrums der gelben Matrix

Zur Kontrolle wurde zuerst das Spektrum des Diphenylmethylen-Tripletts aufgenommen. Hierzu wurde ein ESR - Röhrchen aus Quarz mit einer 0,02 molaren Lösung von Diphenyldiazomethan in EPA beschickt und in einem Spezialdewar, passend für den Probenhalter des ESR - Gerätes, auf -196°C gekühlt. Dann wurde die Matrix 15 Minuten mit einer UV - Hochdrucklampe (450 W - HANOVIA, Vycor) belichtet, wonach die rote Farbe des Diphenyldiazomethans verschwunden war.

Die Aufnahme des Spektrums lieferte die optimalen Einstellungsparameter am Gerät. Anschließend wurde die belichtete gelbe EPA - Matrix gemessen. Es wurde ein großer Bereich (546 - 6546 Gauß) durchfahren. Hierbei trat lediglich der aufgrund seiner Lage und seines Aussehens leicht identifizierbare "Quarz-Peak" auf.

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

Es wurden 10 ml einer gesättigten Lösung von 96 in EPA (1 : 1 : 3) bereitet. Nach dem Entgasen der Lösung wurde eine UV-Zelle (0,12 cm Schichtdicke) gefüllt, auf -196°C gekühlt und die Matrix belichtet bis das Maximum bei 375 nm nicht mehr zunahm (nach 3,5 Stunden). Dann wurde aufgetaut und die Differenz der Extinktionswerte bei 375 nm ermittelt. Zur Bestimmung der Konzentration der Lösung wurden 5 ml eingedampft und der Rückstand gewogen. Die eingesetzte Lösung enthielt 19,7 mMol/Liter. Da sich der Zelleninhalt beim Abkühlen auf etwa 2/3 seines ursprünglichen Volumens verringerte, erhöhte sich die Konzentration auf ca. 26,3 mMol/Liter. Damit ergab sich:

$$\varepsilon_{max} = \frac{E}{c \cdot d} = \frac{0,76}{0,12 \cdot 0,0263} = 240$$

3 Ein Beitrag zum Tetrahedran-Problem

3.2 Ag^+ - katalysierte Isomerisierung des Ozonids 57

5,00 g (19 mMol) Ozonid 57 wurden in 40 ml abs. Aceton gelöst. Dann wurde eine Spatelspitze (ca. 50 mg) wasserfreies Silbertetrafluoroborat zugegeben. Das Gefäß mit der Lösung wurde mit trockenem Stickstoff kurz gespült,

gut verschlossen und 16 Stunden lang gerührt. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß sich die Mischung nicht über 25°C erwärmte (Wasserkühlung), da sich sonst die Substanz unter intensiver Blaufärbung zersetzte.

Das Aceton wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei die Temperatur des Kolbeninhaltes 20°C nicht überstieg. Der gelbe halbfeste Rückstand wurde mit reinem Petroläther aufgenommen und über eine kurze (6 cm / 2 cm) Säule mit neutralem Aluminiumoxid filtriert. Das fast farblose Eluat wurde dann ein zweites Mal durch Filtration an basischem Aluminiumoxid gereinigt. Das erhaltene farblose Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit, wonach ein stark aufgeblähter, weißer Rückstand im Kolben verblieb. Diese Masse ließ sich zu dünnen Blättchen zerdrücken, die bei 141 - 142°C schmolzen und das reine isomere Ozonid 100 darstellten; Ausbeute: 4,50 g (90%).

$C_{16}H_{24}O_3$	(264,3)	Ber.	C 72,69	H 9,15
		Gef.	C 72,80	H 8,89

Reduktion des Ozonids 100 zum Diketon 101

2,00 g (7,6 mMol) 100 wurden in einem Gemisch aus 170 ml abs. Benzol und 30 ml abs. Pyridin gelöst und zusammen mit der moläquivalenten Menge (1,98 g) Triphenylphosphin (TPP) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 15 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb eine ölige Kristallmasse zurück, die mit Äther behandelt wurde. Dabei blieb der größte Teil des Triphenylphosphinoxids ungelöst zurück, von dem abfiltriert wurde. Das eingeengte Filtrat wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit PÄ/Ä = 4 : 1 wurden neben unumgesetztem TPP und etwas Ozonid 102 das Diketon 101 eluiert.

Beim Abziehen der Fraktionen fiel auch diese Verbindung als aufgeblähte, blättrige Masse an. Eine Probe, die bei 60°C und 10^{-2} mm Hg sublimiert wurde, schmolz bei 178 - 179°C; Ausbeute: 1,20 g (64%).

$C_{16}H_{24}O_2$	(248,3)	Ber.	C 77,37	H 9,74
		Gef.	C 77,32	H 9,74

3.3 Säurekatalysierte Isomerisierung des Ozonids 57

2,20 g (8,5 mMol) 57 wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure wurde die Lösung bei Raumtemperatur 10 Stunden lang gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Mit PÄ/Ä = 1 : 1 wurden 2,10 g (95%) eines farblosen Öls gewonnen, das nach kurzer Zeit im Kolben kristallisierte. Es handelte sich um die isomere Verbindung 102, farblose Kristalle vom Schmp. 68°C.

$C_{16}H_{24}O_3$	(264,3)	Ber.	C 72,69	H 9,15
		Gef.	C 72,99	H 9,21

Reduktion des Ozonids 102 zum Diketon 104

1,17 g (4,5 mMol) Ozonid 102 wurden in 100 ml Dioxan mit 1,1 g Triphenylphosphin 10 Stunden gekocht. Das Dioxan wurde abdestilliert, der Rückstand mit 30 ml Äther digeriert, wobei das Triphenylphosphinoxid ungelöst blieb. Der ätherische Auszug wurde an Kieselgel mit PÄ/Ä = 10 : 1 chromatographiert. Es wurden 0,85 g (77%) eines farblosen, laut Dünnschicht-Chromatogramm einheitlichen Öls von der Säule gewaschen, dem auf Grund spektroskopischer Daten die Struktur 104 zugeordnet wurde.

$C_{16}H_{24}O_2$ (248,3) Ber. C 77,37 H 9,74
Gef. C 77,25 H 9,62

Intramolekulares Aldolkondensations-Produkt 105

250 mg des Diketons 104 wurden an neutralem Aluminiumoxid sehr langsam chromatographiert (PÄ/Ä = 1 : 1), so daß sich das Diketon etwa zwei Tage lang mit dem Adsorbens in Kontakt befand. Es wurden 220 mg (95%) Aldolkondensations-Produkt 105 eluiert, ein farbloses Öl.

Säurekatalysierte Isomerisierung des Ozonids 100

500 mg (1,9 mMol) 100 wurden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Tetrahydrofuran abgezogen und der Rückstand an Aluminiumoxid mit PÄ/Ä = 1 : 1 chromatographiert.
Ausbeute an isomerem Ozonid 102: 480 mg (96%), Fp. 68°C
Die Substanz ist laut Spektren identisch mit einer durch Säurekatalyse direkt aus 57 erhaltenen Probe. Keine Schmelzpunkts-Depression.

Intramolekulares Aldolkondensations-Produkt 103

300 mg des Diketons 101 wurden an neutralem Aluminiumoxid analog zur Darstellung von 105 langsam eluiert.
Ausbeute: 255 mg (92%) Verbindung 103, Fp. 122 - 123°C.

IR (CCl_4): Banden bei 1700 und 1620/cm
NMR (CCl_4): τ = 4,60 (1 H, Quartett, J = 1 Hz);
8,00 (3 H, Dublett, J = 1 Hz);
8,74 ; 8,82; 8,97; 9,03; 9,05 und 9,18
(je 3 H, Singuletts)

Isomerisierung des Aldolkondensations-Produktes 103 zu 105

100 mg 103 wurden in Tetrahydrofuran mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure drei Stunden gerührt. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid ergab 90 mg des Isomeren 105, das sich mit der Verbindung, die aus dem Diketon 104 an Aluminiumoxid entstanden war, als identisch erwies (Spektrenvergleich).

Hydrierung des Diketons 104

330 mg (1,3 mMol) Diketon 104 wurden mit Platin auf Aktivkohle in 25 ml Essigester unter Normaldruck bei 20°C hydriert. Dabei wurde genau ein Moläquivalent Wasserstoff (29,7 ml) aufgenommen. Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels an SiO_2 chromatographiert. Es wurden nach einer öligen, nicht identifizierten Vorfraktion 235 mg (81%) des Hydrierungsproduktes 106 erhalten, bei dem der Dreiring noch intakt war. Farblose Kristalle vom Schmp. 74 - 76°C.

IR (CCl_4): starke Ketobande bei 1700/cm
NMR(CCl_4): τ = 7,93 (6 H, Singulett); 8,55 (1 H, Quartett); 8,97 (12 H, Singulett); 9,07; 9,13 und 9,20 (8 H, 3 Singuletts)

Intramolekulares Aldolkondensations-Produkt des Diketons 106

230 mg der Verbindung 106 wurden an Aluminiumoxid langsam (während zwei Tagen) chromatographiert. Es wurde das farblose, kristalline intramolekulare Aldolkondensations-Produkt 107 isoliert, das bei 64 - 65°C schmolz.
Die Ausbeute war quantitativ.

IR (CCl_4): Banden bei 1700 und 1630/cm (α,β - ungesättigtes Keton)

NMR (CCl_4): τ = 4,37 (1 H, Quartett, J = 1 Hz);
8,03 (3 H, Dublett, J = 1 Hz);
8,90 (3 H, Singulett); 9,03; 9,07; 9,13;
9,17; 9,22 und 9,24 (insgesamt 19 H);
9,40 (1 H am Dreiring als Quartett)

3.4 Photofragmentierung des Bicyclobutan-Derivates 100

Eine Lösung von 50 mg des Ozonids 100 in Methylenchlorid wurde in einem Quarz-NMR-Rohr zunächst zehn Minuten lang mit einer Niederdruck-Hg-Lampe (254 nm) bei Raumtemperatur belichtet und dann ein Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen des Ausgangsproduktes wurde ein weiteres einzelnes Signal bei τ = 7,90 registriert, das von Hexamethylbenzol herrührte. Nach einer Stunde war kein Ozonid mehr vorhanden. Der Rückstand des Photolysats erwies sich beim Vergleich als identisch mit einer authentischen Probe Hexamethylbenzol 109.

Je 100 mg der Verbindung 100 wurden in Äther bzw. Pentan gelöst und jeweils bei 20°C bzw. -70°C belichtet. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur konnte im Rückstand nur Hexamethylbenzol nachgewiesen werden. Eine Lösung von 100 mg 100 in 2-Methyltetrahydrofuran wurde auf -196°C gekühlt und die entstandene Matrix belichtet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels konnte im Rückstand auch hier im wesentlichen nur Hexamethylbenzol 109 nachgewiesen werden; daneben entstanden laut NMR - Spektrum eine Reihe weiterer Substanzen in so geringer Menge, daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Um Säurespuren zu binden, wurden 100 mg 100 in Äther gelöst, durch den vorher Ammoniak-Gas geleitet wurde. Auch bei der Bestrahlung dieser ammoniakalischen Probe wurde wiederum nur quantitativ Hexamethylbenzol gebildet.

3.5 Versuche zur Darstellung des cyclischen Azins 110

1,20 g (4,8 mMol) Diketon 101 wurden mit 5 ml 99 proz. Hydrazinhydrat versetzt. Dann wurde soviel Methanol zugegeben, bis eine klare, homogene Lösung entstanden war. Bei dieser Umsetzung kam es auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur nicht zur Bildung eines Niederschlages. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung auf 300 ml kaltes Wasser gegossen und die wasserunlöslichen organischen Anteile mit Äther extrahiert. Nach der Trocknung der Extrakte mit Kaliumcarbonat wurde der Äther abgezogen und das verbliebene braune Öl untersucht. Das NMR - Spektrum bestand aus einer unübersichtlichen Anzahl von Signalen, jedoch fehlte das erwartete Signal bei einem τ-Wert von ungefähr 8 für die Methylgruppen an den C=N-Doppelbindungen.

Eine Probe des Öls lief auf einer Dünnschicht-Platte mindestens zu sieben, teils dicht nebeneinanderliegenden Substanzflecken auseinander. Eine Trennung erschien daher nicht sinnvoll. Auch eine Reihe weiterer ähnlicher Versuche, bei denen die Bedingungen variiert wurden, führten nicht zum Ziel.

Umsetzung des Diketons 101 mit Triphenylphosphinazin

1,20 g (4,8 mMol) Diketon 101 wurden in 220 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein halbes Moläquivalent (1,3 g) Triphenylphosphinazin gegeben.

Die rote Lösung wurde zehn Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich nicht entfärbte. Anschließend wurde noch zwei Tage am Rückfluß gekocht. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, daß das Reagenz mit dem Keton nicht reagiert hatte. Chromatographie an SiO_2 ergab in 92 proz. Ausbeute das intramolekulare Aldolkondensations-Produkt, farblose Blättchen vom Schmp. 122 - 123°C.

HCN-Addukt 112

1,72 g (6,9 mMol) Diketon 101 wurden in einem Gemisch aus 20 ml Wasser und 5 ml Dioxan gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 0,9 g (6,9 mMol) Hydrazinsulfat und 0,69 g (14 mMol) Natriumcyanid versetzt. Dann wurde gerade soviel Dioxan zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein Niederschlag gebildet, der abgesaugt wurde und nach dem Waschen mit Wasser und Pentan im trockenen Zustand 2,03 g (98%) wog und das HCN-Addukt 112 darstellte. Weißes Pulver vom Schmp. 224 - 226°C.

$C_{18}H_{26}N_4$	(298,4)	Ber.	C 72,44	H 8,78	N 18,78
		Gef.	C 72,63	H 8,90	N 18,76

Versuche zur Abspaltung von Blausäure aus 112

150 mg des Adduktes 112 wurden während 24 Stunden an einer Säule aus basischem Aluminiumoxid chromatographiert. Hierbei färbte sich die Säule gelb, und es wurde ein gelbes Öl eluiert, das laut Dünnschicht-Chromatogramm aus mehreren Substanzen bestand und dessen Spektren keine charakteristischen Merkmale der erwarteten Substanz zeigten.

Bei der Behandlung von 112 mit tertiären Stickstoffbasen wurde keine Umsetzung beobachtet.

260 mg Dicyanid 112 wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, dann 200 mg Kalium-tert.-butylat zugegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das tert.-Butylat in Lösung ging. Die Aufarbeitung ergab neben 80 Prozent Ausgangsprodukt nur ein undefiniertes Öl.

Mit zwei Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid konnte aus 112 eine salzartige Verbindung gewonnen werden (Salzbildung am aciden NH-Wasserstoff). Jedoch ließ sich aus dieser Verbindung das gewünschte Azin nicht darstellen. Selbst im Vakuum (0,001 Torr) bei 300°C blieb das Salz unverändert.

Mit Silbernitrat konnten die Cyanogruppen zwar als Silbercyanid gebunden werden (weißer, flockiger Niederschlag), jedoch war das erhaltene ölige Produkt laut Dünnschicht-Chromatogramm komplex zusammengesetzt, so daß eine säulenchromatographische Trennung nicht in Frage kam.

Umsetzung des Diketons 101 mit Ammoniak in Gegenwart von Persäure

200 mg Diketon 101 wurden mit der moläquivalenten Menge Monoperphthalsäure und 3 ml wäßrigem Alkohol versetzt. Dann wurden zu der gekühlten und gerührten Mischung zwei Moläquivalente flüssiges Ammoniak gegossen und bei Raumtemperatur noch sechs Stunden gerührt. Beim Aufarbeiten wurde kein cyclisches Azin 110 isoliert, sondern die unbeständige Verbindung 113, die durch Kondensation des Diketons mit Ammoniak zustande gekommen sein mußte.

NMR (CCl_4): τ = 5,03 und 5,62 (2 H, exo-cyclische Doppelbindung);
8,04; 8,73; 8,84; 8,95; 9,07; 9,10 und 9,13 (je ein 3 H-Singulett)

4 Über die Stereoselektivität der Reduktion von Ozoniden mit Lithiumaluminiumhydrid

4.2 Reduktion des syn-Ozonids 57

Eine Lösung von 1,000 g (3,8 mMol) Ozonid 57 in 30 ml abs. Äther wurde zu einer Suspension von 0,15 g (4 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Äther innerhalb 30 Minuten zugetropft. Nach der vorsichtigen Zersetzung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids mit Wasser wurde die Ätherphase abgetrennt und die wäßrige, alkalische Phase fünfmal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand kristallisierte in Form farbloser Nadeln, die zwischen 115 und 119°C schmolzen. Es handelte sich um das Gemisch der beiden stereoisomeren Alkohole 119 und 120.
Ausbeute: 0,960 g (quantitativ).

Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 50 cm / 3 cm) wurden mit Pentan/Äther = 6 : 1 zuerst 230 mg (24%) des meso-Alkohols 120, farblose Kristalle (aus Äther) vom Schmp. 130 - 131°C, dann 724 mg (76%) des racemischen Alkohols 119, farblose Nadeln vom Schmp. 173 - 174°C, erhalten.

$C_{16}H_{28}O_2$	(252,3)	Ber.	C 76,14	H 11,18
Gemisch von 119 & 120		Gef.	C 76,38	H 11,31

4.3 Bildung cyclischer Äther

meso-Äther 122

200 mg des racemischen Alkohols 119 wurden acht Stunden in Bromoform als Lösungsmittel auf 120°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Bromoforms im Vakuum wurde der Rückstand an SiO_2 chromatographiert (PÄ/Ä = 10 : 1). Ausbeute: 165 mg (90%) des meso-Äthers 122, farblose Nadeln vom Schmp. 109 - 110°C

Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, wenn der Alkohol in Tetrahydrofuran mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure zwei Stunden am Rückfluß gekocht wurde.

$C_{16}H_{26}O$ (234,3) Ber. C 81,99 H 11,18
Gef. C 81,46 H 11,24

IR (CCl_4): schwache Bande bei 1680/cm (Doppelbindung im Vierring)

NMR (CCl_4): τ = 6.27 (2 H, Quartett, J = 6 Hz);
8,46 (6 H, Singulett);
9,05 (6 H, Dublett, J = 6 Hz);
9,13 und 9,20 (je ein 6 H-Singulett)

D,L-Äther 123

Auf analoge Weise wurde der meso-Alkohol 120 behandelt, wobei ausschließlich der D,L-Äther 123 gebildet wurde. Die Substanz wurde zweimal chromatographiert und war bei Raumtemperatur weder fest noch flüssig. Wegen dieser Konsistenz ließ sich kein Schmelzpunkt bestimmen.

IR (CCl_4): schwache Bande bei 1680/cm (Doppelbindung im Vierring)

NMR (CCl_4): τ = 6,02 und 6,64 (je ein Quartett für ein H mit J = 7 Hz);
8,32 und 8,42 (je ein 3 H-Quartett, J = 1 Hz);
8,90 und 9,03 (je ein 3 H-Dublett, J = 7 Hz);
9,10; 9,11; 9,19 und 9,20 (je ein 3 H-Singulett)

4.4 Bildung eines cyclischen Ketals bzw. Acetals

D,L-Ketal 124

Eine Lösung von 250 mg D,L-Alkohol 119 in 20 ml abs. Aceton wurde mit einer katalytischen Menge wasserfreiem Silbertetrafluoroborat versetzt und vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit war laut Dünnschicht-Chromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach dem Abziehen des Acetons wurde der gallertartige Rückstand mit Pentan aufgenommen und über eine Aluminiumoxid-Säule filtriert. Das Ketal 124 fiel als farblose Kristallmasse (255 mg ≙ 80%) vom Schmp. 176 - 177°C an.

$C_{19}H_{32}O_2$ (294,4) Ber. C 78,03 H 11,03
Gef. C 78,31 H 10,94

IR (CCl_4): 1680/cm (C=C-Doppelbindung im Vierring)

NMR (CCl_4): τ = 5,52 und 6,48 (je ein 1 H-Quartett, J = 7 Hz);
8,34 und 8,54 (je ein 3 H-Quartett, J = 1 Hz);
8,83 (6 H, Singulett);
8,95 und 9,13 (je ein 3 H-Dublett, J = 7 Hz);
9,08 und 9,12 (2 Singuletts für insgesamt 12 H)

D,L-Acetal 125

Eine Mischung von 200 mg Alkohol 119 und 5 ml 40 proz. Formaldehyd wurde vier Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann auf Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit PÄ/Ä = 10 : 1 an Kieselgel chromatographiert. Kristalline Masse (150 mg) vom Schmelzpunkt 173 - 174°C.

IR (CCl_4): 1680/cm (C=C-Doppelbindung im Vierring)
NMR (CCl_4): τ = 5,33 - 5,87 (zwei überlagerte Quartetts: ein AB-Quartett für 2 geminale H-Atome und ein Quartett für 1 H, J = 7 Hz);
6,70 (1 H, Quartett, J = 7 Hz);
8,37 und 8,53 (je ein Quartett für 3 H, J = 1 Hz);
8,90 und 9,07 (je ein Dublett für 3 H, J = 7 Hz);
9,07 - 9,20 (eng beisammenliegende Singuletts für 12 H)

4.5 Reduktion des anti-Ozonids 94

800 mg (3,04 mMol) anti-Ozonid 94 wurden in 30 ml abs. Äther mit 0,12 g (3,2 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Reduktion des syn-Ozonids 57 (vgl. 4.2).
Die Chromatographie an Kieselgel führte nur zur partiellen Trennung der stereoisomeren Alkohole. Die Übergangsfraktionen wurden vereinigt und erneut chromatographiert, wonach die Trennung vollständig war.
Materialbilanz: 345 mg (45%) meso-Alkohol 127 vom Schmp. 104 - 105°C; 420 mg (55%) D,L-Alkohol 126 vom Schmp. 106 - 108°C

Reduktion der Diacetylverbindung 95

500 mg (2mMol) Diketon 95 wurden mit einem Überschuß (1,1 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Durch Chromatographie wurden praktisch die gleichen relativen Mengen der Alkohole isoliert. 270 mg (53%) D,L-Diol 126 und 235 mg (47%) meso-Diol 127.

$C_{16}H_{28}O_2$ (252,3) Ber. C 76,14 H 11,18
Gemisch von 126 & 127 Gef. C 76,49 H 11,23

Spektrale Daten für D,L-Diol 126:

IR (CCl_4): OH-Banden bei 3500 und 3200/cm; schwache Bande für C=C-Doppelbindung bei 1680/cm
NMR (CCl_4): τ = 5,43 (Quartett);
5,67 - 6,50 (breites Signal);
8,50 (schwach verbreitertes Singulett mit Schulter);
8,87; 8,93 und 8,97 (je ein Singulett);
9,07 (Singulett)

Spektrale Daten für meso-Diol 127

IR (CCl_4): OH-Banden bei 3550 und 3350/cm; C=C-Doppelbindung bei 1680/cm
NMR (CCl_4, 5 % Benzol): τ = 5,60 (2 H, Quartett, J = 7 Hz);
8,48 (6 H, Singulett);
8,88 (6 H, Singulett);
8,88 (6 H, Dublett, J = 7 Hz);
9,13 (6 H, Singulett)

Bildung der cyclischen Äther 128 und 129

200 mg D,L-Verbindung 126 wurden ohne Lösungsmittel drei Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen blieb eine halbfeste Masse zurück, deren Konsistenz sich auch bei der Reinigung durch Chromatographie nicht mehr änderte. Ausbeute: 160 mg (87%).

$C_{16}H_{26}O$ (234,3) Ber. C 81,99 H 11,18
Gef. C 81,45 H 11,32

IR (CCl_4): 1680/cm, C=C-Doppelbindung im Vierring
NMR (CCl_4): τ = 6,17 (2 H, Quartett, J = 7 Hz);
8,47 (6 H, Singulett);
8,97 (6 H, Dublett, J = 7 Hz);
9,13 und 9,20 (je ein 6 H-Singulett)

Der meso-Alkohol 127 erwies sich als sehr unbeständig. Wurde er bei Raumtemperatur einen Tag stehen gelassen, so verwandelten sich die Kristalle quantitativ in ein farbloses, halbfestes Produkt, den D,L-Äther 129.

IR (CCl_4): 1680/cm, C=C-Doppelbindung im Vierring
NMR (CCl_4): τ = 5,85 und 6,38 (je ein 1 H-Quartett, J = 7 Hz);
8,47 (6 H, Singulett);
8,70 und 8,97 (je ein 3 H-Dublett, J = 7 Hz);
8,94; 9,10; 9,17 und 9,21 (je ein 3 H-Singulett)

D,L-Ketal 130

300 mg D,L-Diol 126 wurden in 20 ml abs. Aceton mit einer katalytischen Menge Silbertetrafluoroborat drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Chromatographie an Kieselgel lieferte kein kristallines Produkt. Ein Dünnschicht-Chromatogramm zeigte, daß eine Begleitsubstanz mit nahezu

demselben R_F-Wert des Ketals 130 die Gewinnung analysenreiner Substanz vereitelte. Jedoch ließ sich die Struktur zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten durch Vergleich mit der entsprechenden syn-Verbindung ableiten.

IR (CCl_4): 1680/cm, C=C-Doppelbindung im Vierring
NMR (CCl_4): τ = 5,58 und 6,04 (je ein 1 H-Quartett, J = 6,5 Hz);
8,47 und 8,50 (je ein 3 H-Quartett, J = 1,0 Hz);
8,69; 8,72 und 8,75 (3 Singuletts unterschiedlicher Höhe und Breite für insgesamt 9 H);
8,78 und 8,96 (je ein 3 H-Dublett, J = 6,5 Hz);
9,05; 9,09 und 9,13 (je ein 3 H-Singulett)

4.6 Versuche zur Antipoden-Trennung

Jeweils 100 mg des racemischen Alkohols 119 wurden an optisch aktiven Adsorbentien chromatographiert: an feinkörniger Stärke mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (Eluierdauer ca. 3 Tage); an Acetylcellulose mit Benzol bzw. Äthanol als Eluiermittel. Keine Fraktion enthielt optisch aktiven Alkohol 119.

E LITERATURVERZEICHNIS

1) E. E. van TAMELEN und T. L. BURKOTH,
J. Amer. chem. Soc. 89, 151 (1967);
E. E. van TAMELEN und B. C. T. PAPPAS,
J. Amer. chem. Soc. 93, 6111 (1971);
E. E. van TAMELEN, T. L. BURKOTH und R. H. GREELEY,
J. Amer. chem. Soc. 93, 6120 (1971)

2) S. MASAMUNE und R. T. SEIDNER,
Chem. Comm. 1969, 542

3) G. SCHRÖDER und J. F. M. OTH,
Tetrahedron Letters 1966, 4083

4) K. ZIEGLER, G. SCHENCK, E. W. KROCKOW, A. SIEBERT,
A. WENZ und H. WEBER,
Liebigs Ann. Chem. 551, 1 (1942)

5) J. SAUER und G. HEINRICHS,
Tetrahedron Letters 1966, 4979

6) Bezüglich einer analogen Eliminierung vgl.:
D. G. FARNUM, R. J. ALAIMO und J. M. DUNSTON,
J. org. Chem. 32, 1130 (1967)

7) V. BOEKELHEIDE und E. STURM,
J. Amer. chem. Soc. 91, 902 (1969);
bei methylsubstituierten Cyclopentadienen werden
Temperaturen von 320 - 500°C benötigt:
J. W. DE HAAN und H. KLOOSTERZIEL,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 298 (1968);
W. C. HERNDON und J. M. MANION,
J. org. Chem. 33, 4504 (1968);
V. A. MIRONOV, A. P. IVANOV, Y. M. KIMELFELD und
A. A. AKHREM,
Tetrahedron Letters 1969, 3985

8) J. A. BERSON, P. W. GRUBB, R. A. CLARK, D. R. HARTTER
und M. R. WILLCOTT,
J. Amer. chem. Soc. 89, 4076 (1967)

9) R. CRIEGEE, H. KRISTINSSON, D. SEEBACH und F. ZANKER,
Chem. Ber. 98, 2331 (1965)
10) A. MUSTAFA, A. H. HARHASH und A. A. S. SALEH,
J. Amer. chem. Soc. 82, 2735 (1960)
11) Bezüglich analoger Spaltungen:
D. J. CRAM, A. LANGEMANN, J. ALLINGER und K. R. KOPECKY,
J. Amer. chem. Soc. 81, 5740 (1959)
12) H. A. STAAB und G. WALTHER,
Liebigs Ann. Chem. 657, 98 (1962)
13) G. MAIER und T. SAYRAC,
Chem. Ber. 101, 1354 (1968)
14) R. CRIEGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H.-G. FISCHER,
Chem. Ber. 93, 1553 (1960)
15) W. SCHÄFER und H. HELLMANN,
Angew. Chem. 79, 571 (1971)
16) S. GABRIEL und J. COLMAN,
Chem. Ber. 32, 395 (1899);
A. KATZENELLENBOGEN,
Chem. Ber. 34, 3828 (1901)
17) G. MAIER, U. HEEP, M. WIESSLER und M. STRASSER,
Chem. Ber. 102, 1928 (1969);
M. STRASSER, Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1969
18) J. SAUER, A. MIELERT, D. LANG und D. PETER,
Chem. Ber. 98, 1435 (1965)
19) C. JAHN, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1960
20) W. ADAM,
Chem. Ber. 97, 1811 (1964)
21) J. FAKSTORP, D. RALEIGH und L. E. SCHNIEPP,
J. Amer. chem. Soc. 72, 869 (1950)
22) L. HORNER und W. JURGELEIT,
Liebigs Ann. Chem. 591, 138 (1955)
23) J. LEVISALLES
Bull. Soc. chim. France 1957, 1004 und 1009

24) P. R. STORY, W. H. MORRISON, III, und J. M. BUTLER,
J. Amer. chem. Soc. 91, 2398 (1969);
P. R. STORY, W. H. MORRISON, III, T. K. HALL,
J.-C. FARINE und C. E. BISHOP,
Tetrahedron Letters 1968, 3291
25) H.-G. FISCHER,
Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1962
26) A. MACCOLL,
J. chem. Soc. (London) 1946, 670
27) G. MAIER und U. MENDE,
Angew. Chem. 81, 114 (1969)
28) P. S. SKELL und R. J. PETERSEN,
J. Amer. chem. Soc. 86, 2530 (1964);
P. S. SKELL und R. G. DOERR,
J. Amer. chem. Soc. 89, 3062 (1967)
29) M. J. S. DEWAR, M. C. KOHN und N. TRINAJSTIĆ,
J. Amer. chem. Soc. 93, 3437 (1971);
M. J. S. DEWAR und G. J. GLEICHER,
J. Amer. chem. Soc. 87, 3255 (1965)
30) M. P. CAVA und M. J. MITCHELL, "Cyclobutadiene and
Related Compounds" Academic Press, New York 1967
31) A. L. H. CHUNG und M. J. S. DEWAR,
J. chem. Phys. 42, 756 (1965);
M. J. S. DEWAR und G. S. GLEICHER
J. Amer. chem. Soc. 87, 685 (1965); 87, 3255 (1965);
M. J. S. DEWAR und G. S. GLEICHER,
Tetrahedron 21, 1817 (1965);
M. J. S. DEWAR, M. C. KOHN und N. TRINAJSTIC,
J. Amer. chem. Soc. 93, 3437 (1971)
32) N. L. ALLINGER, C. GILARDEAU und L. W. CHOW,
Tetrahedron 24, 2401 (1968);
N. L. ALLINGER,
Theoret. chim. Acta 10, 247 (1968)
33) N. L. ALLINGER
Theoret. chim. Acta (Berlin) 12, 29 (1968)

34) G. MAIER, G. FRITSCHI und B. HOPPE,
Angew. Chem. 82, 551 (1970);
G. MAIER und F. BOSSLET,
Tetrahedron Letters 1972, 1025
35) H. HOGEVEEN und H. C. VOLGER,
J. Amer. chem. Soc. 89, 2486 (1967);
L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN,
J. Amer. chem. Soc. 92, 3515 (1970);
H. C. VOLGER und H. HOGEVEEN,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 86, 830 (1967);
H. HOGEVEEN und H. C. VOLGER,
Chem. Comm. 1967, 1133;
F. D. MANGO und J. H. SCHACHTSCHNEIDER,
J. Amer. chem. Soc. 89, 2484 (1967);
L. A. PAQUETTE, G. R. ALLEN, Jr. und R. P. HENZEL,
J. Amer. chem. Soc. 92, 7002 (1970);
J. WRISTERS, L. BRENER und R. PETTIT,
J. Amer. chem. Soc. 92, 7499 (1970);
L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN,
J. Amer. chem. Soc. 92, 6366 (1970);
P. G. GASSMAN und T. J. ATKINS,
J. Amer. chem. Soc. 93, 1042 (1971);
M. SAKAI, H. YAMAGUCHI, H. H. WESTBERG und S. MASAMUNE,
J. Amer. chem. Soc. 93, 1043 (1971)
36) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN,
Angew. Chem. 81, 797 (1969)
37) R. PETTIT und W. MERK,
J. Amer. chem. Soc. 89, 4788 (1967)
38) L. A. PAQUETTE und G. R. KROW,
Tetrahedron Letters 1968, 2140
39) R. CRIEGEE und H. GRÜNER,
Angew. Chem. 80, 447 (1968)
40) R. APPEL, B. BLASER und G. SIEGEMUND,
Z. anorg. allg. Chem. 363, 176 (1968);
R. APPEL und G. SIEGEMUND,
Z. anorg. allg. Chem. 363, 183 (1968)

41) C. G. OVERBERGER, T. B. GIBB, Jr., S. CHIBNIK, P. HUANG und J. J. MONAGLE, J. Amer. chem. Soc. 74, 3290 (1952)

42) H. MATHAIS, J-P. SCHIRMANN, P. TELLIER und F. WEISS, Tetrahedron Letters 1972, 529

43) R. CRIEGEE und R. ASKANI, Angew. Chem. 80, 531 (1968)

44) W. MERK und R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 89, 4788 (1967); R. PETTIT, H. SUGAHARA, J. WRISTERS und W. MERK, Discuss. Faraday Soc. 47, 71 (1969)

45) F. D. MANGO und J. H. SCHACHTSCHNEIDER, "Catalysis of Symmetry Forbidden Reactions" aus: "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", herausgegeben von G. N. SCHRAUZER, 1971, Marcel Dekker, INC. New York

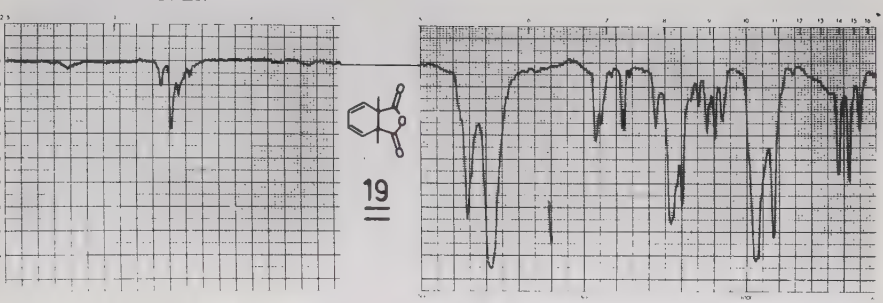
46) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Amer. chem. Soc. 92, 3515 (1970)

47) Dieselbe Substanz ist schon früher von R. CRIEGEE und R. E. K. WINTER dargestellt worden (unveröffentlicht).

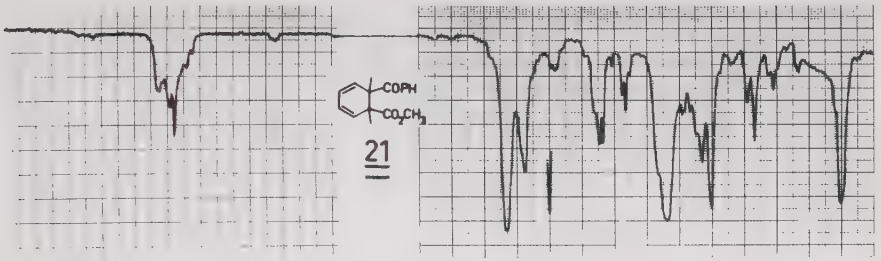
48) H. OEDIGER und F. MÖLLER, Angew. Chem. 79, 53 (1967)

49) G. E. P. SMITH, Jr. und F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. 56, 2095 (1934)

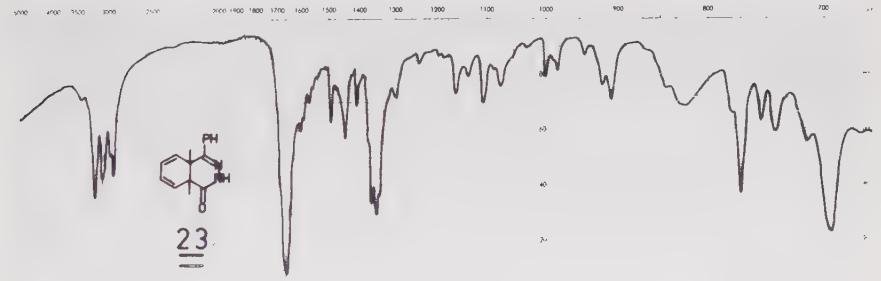
F SPEKTREN



19

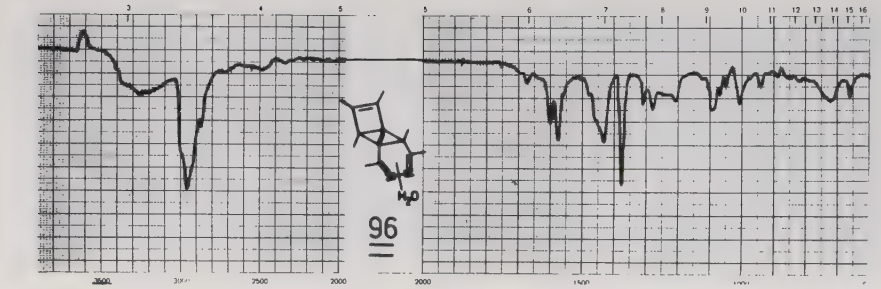


21

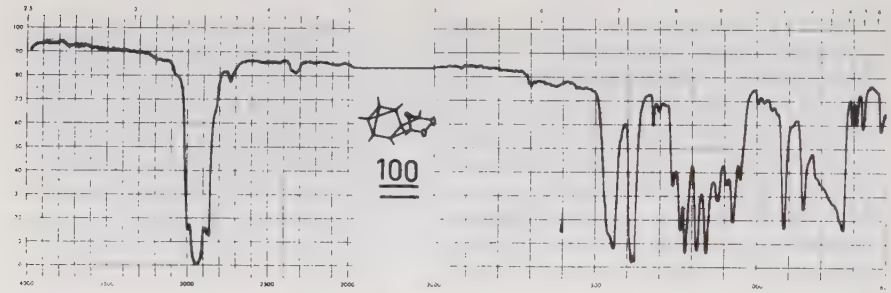


23

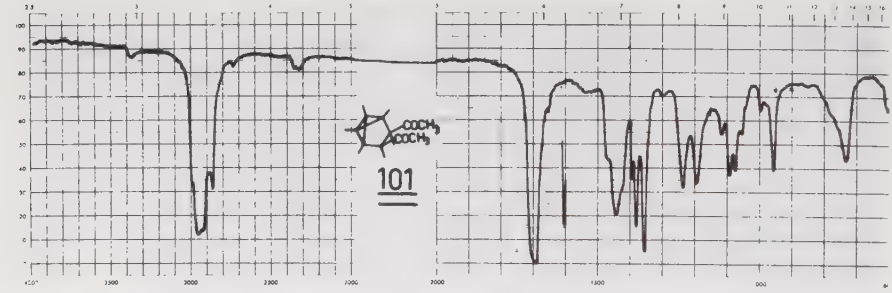
22



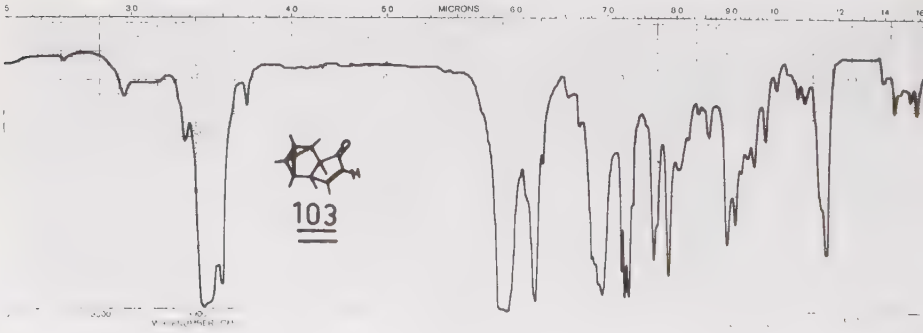
96



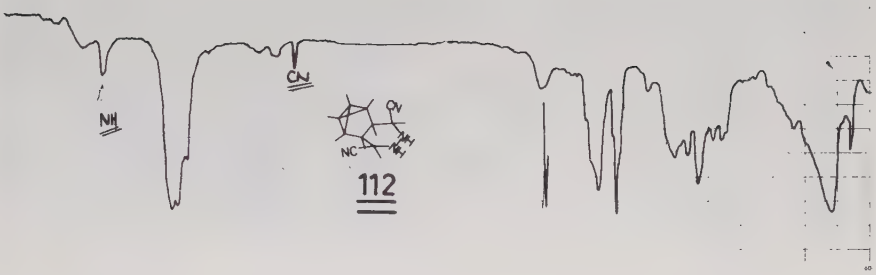
100

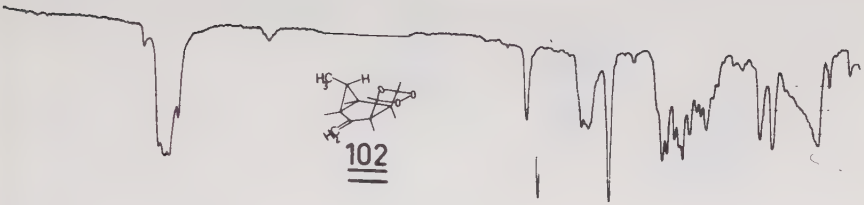


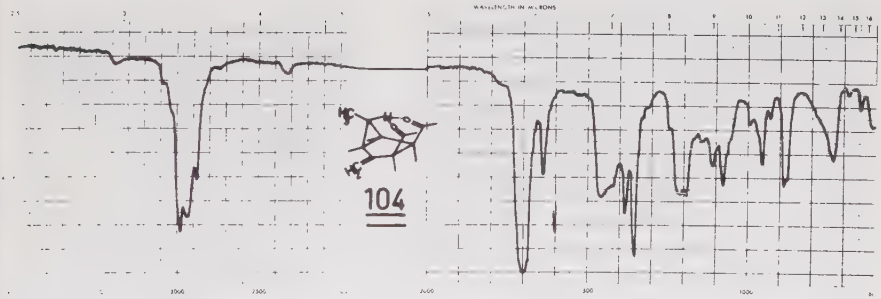
101

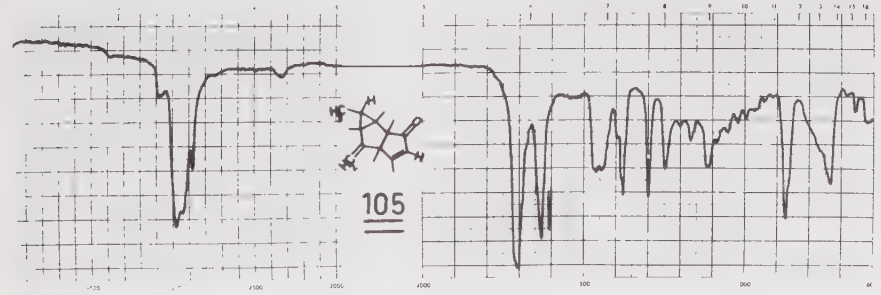


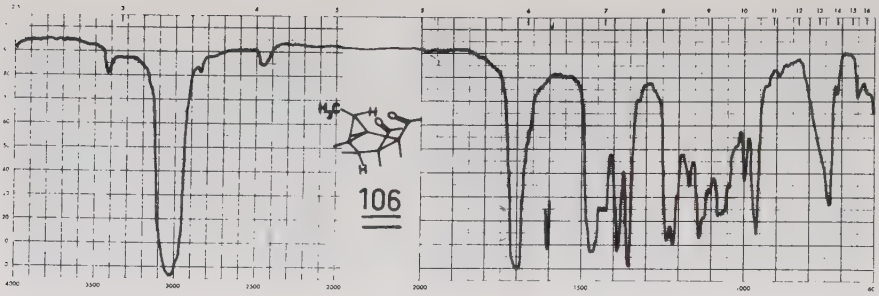
103


NH
CN
NC
112

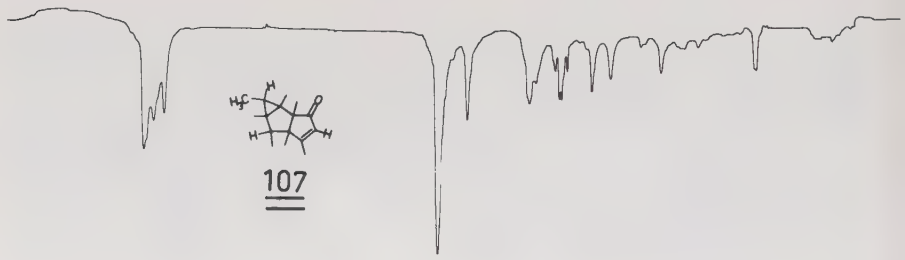

102


104

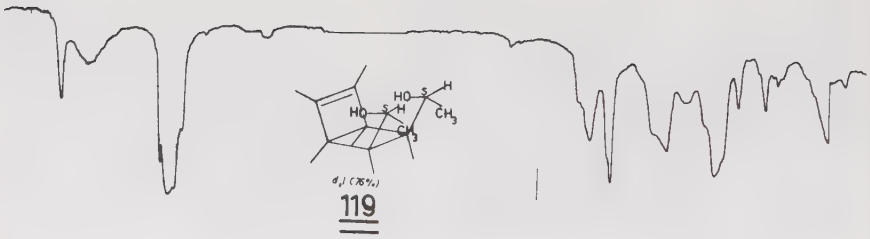

105



106

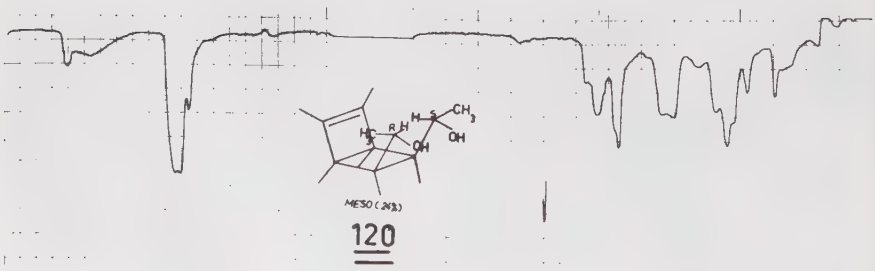


107



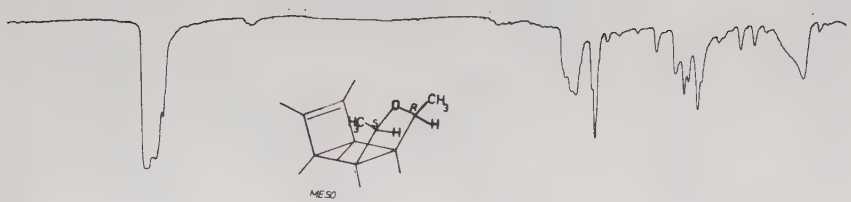
d,l (75%)

119



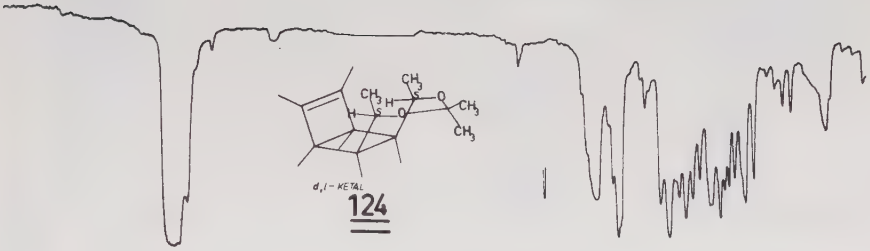
MESO (25%)

120



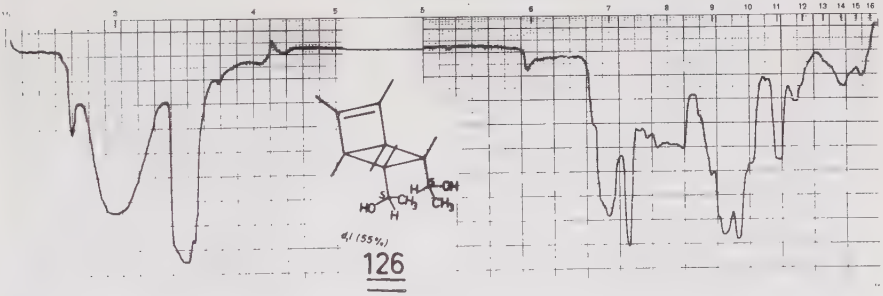
MESO

122



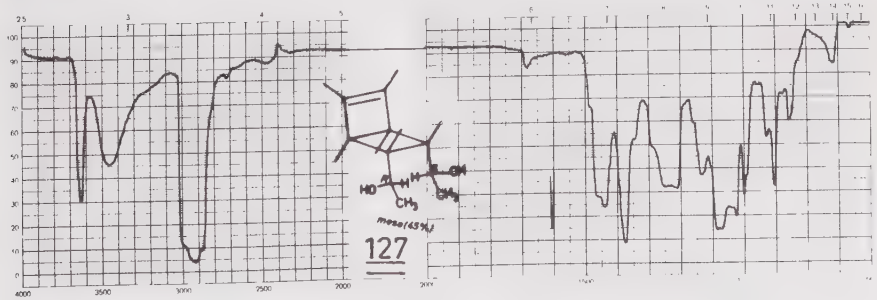
d,l - KETAL

124



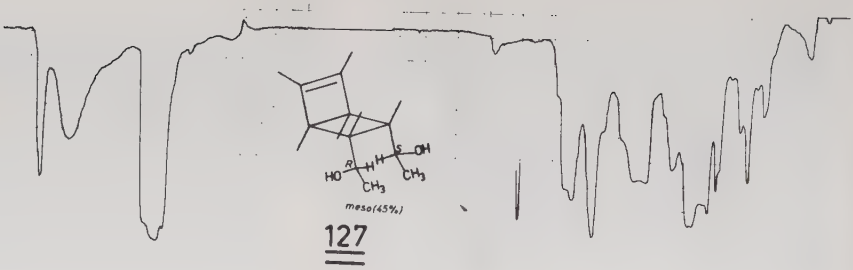
d,l (55%)

126

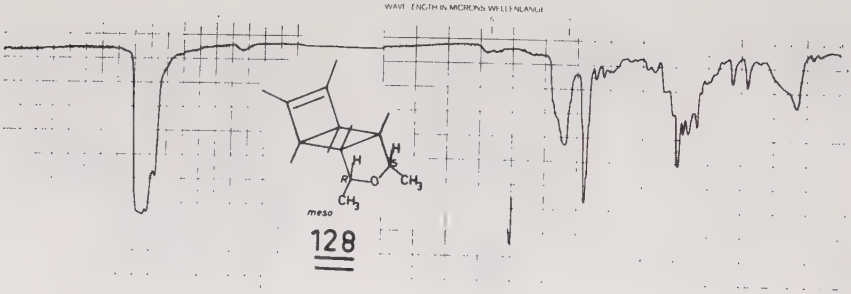


meso (45%)

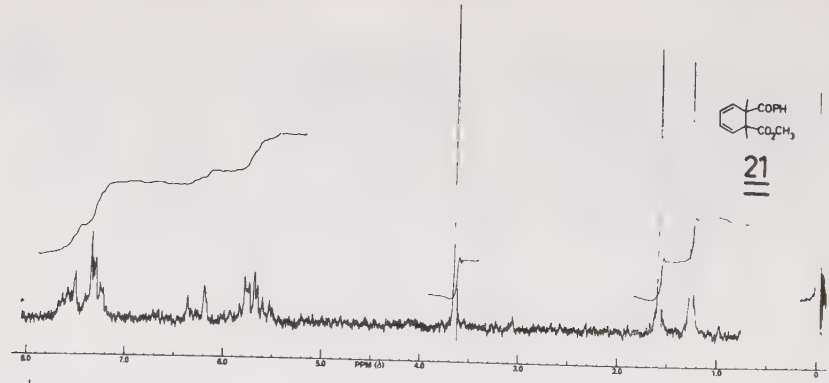
127



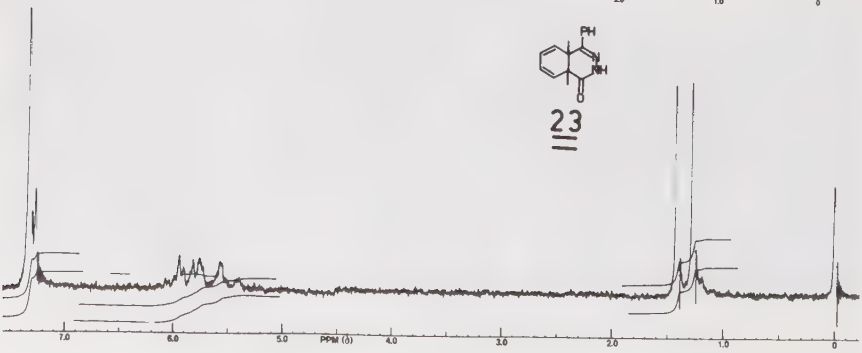
127



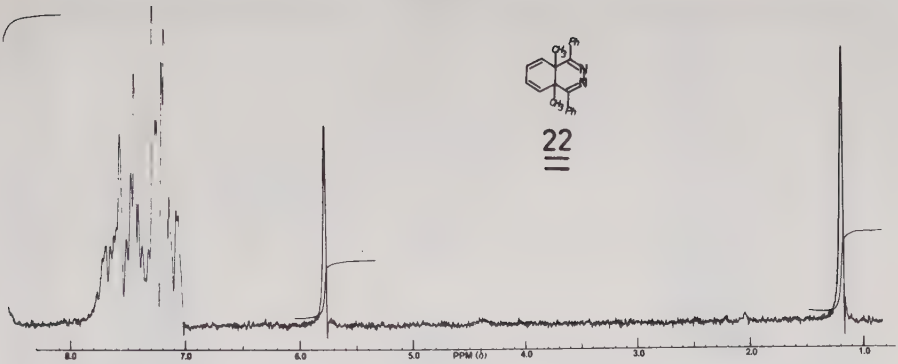
128



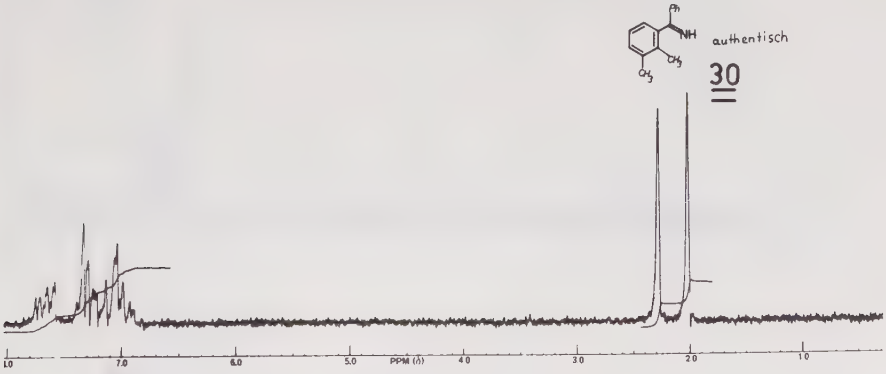
21

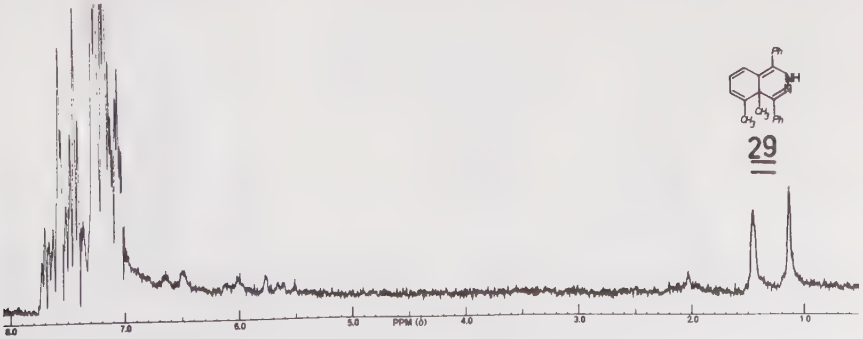


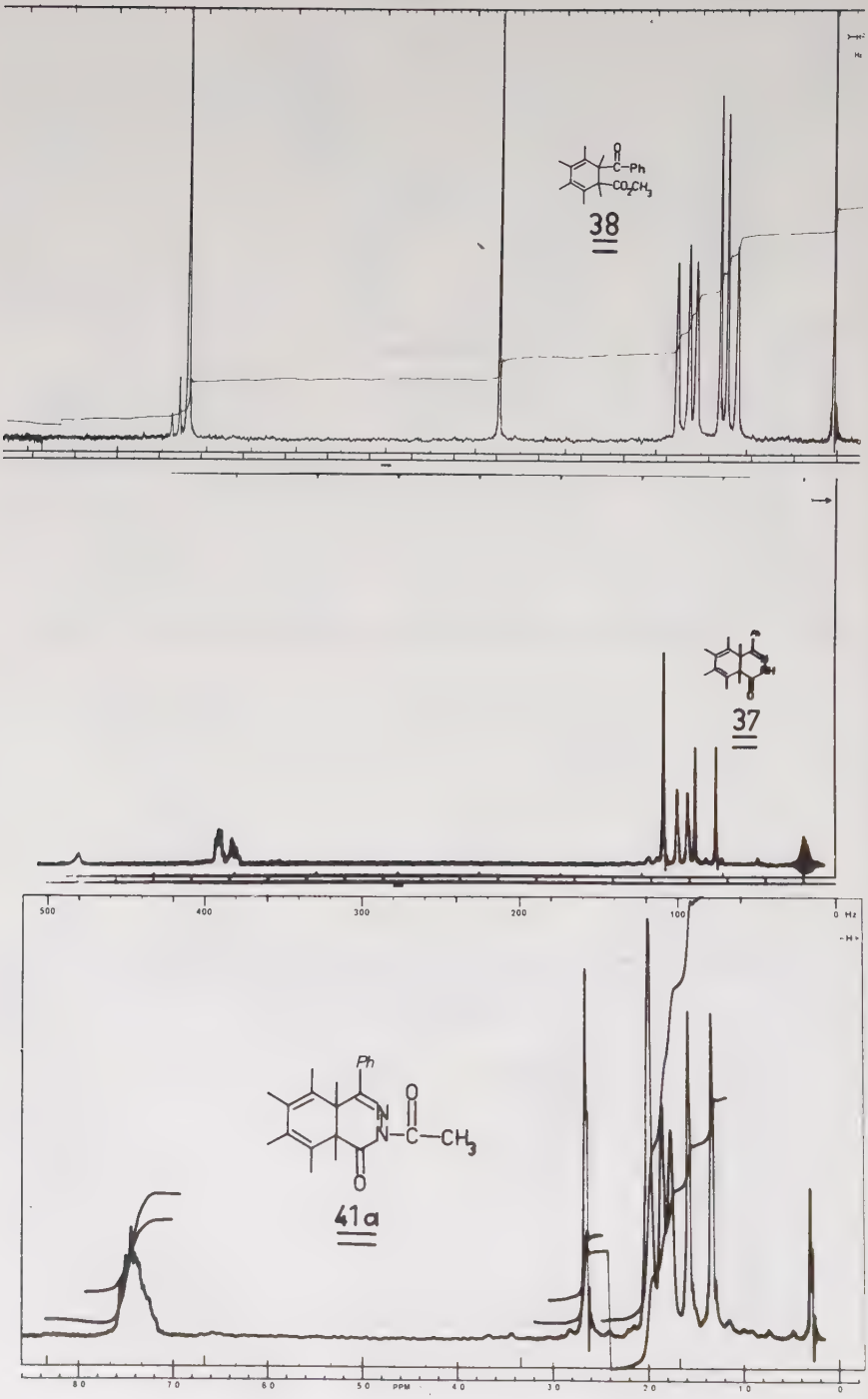
23

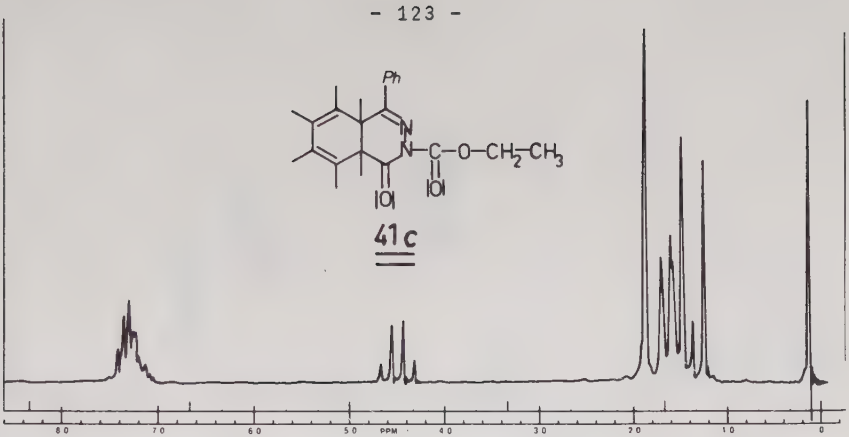

22
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0

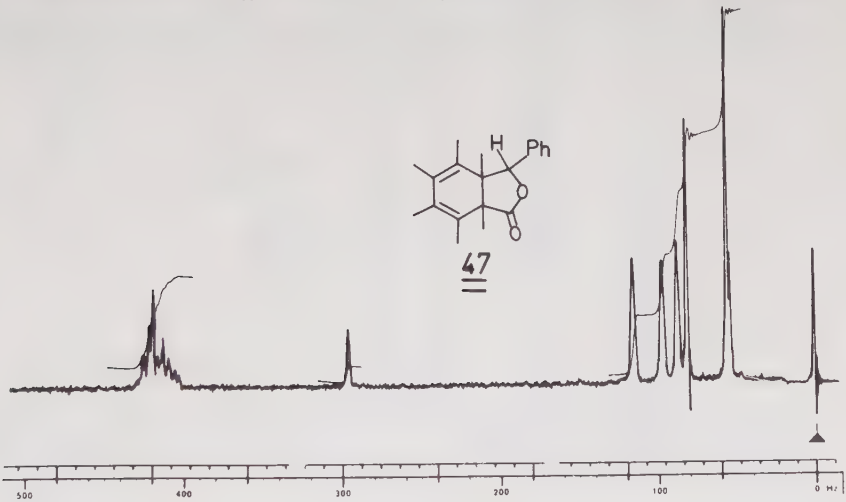
30
Thermolyse
100°C

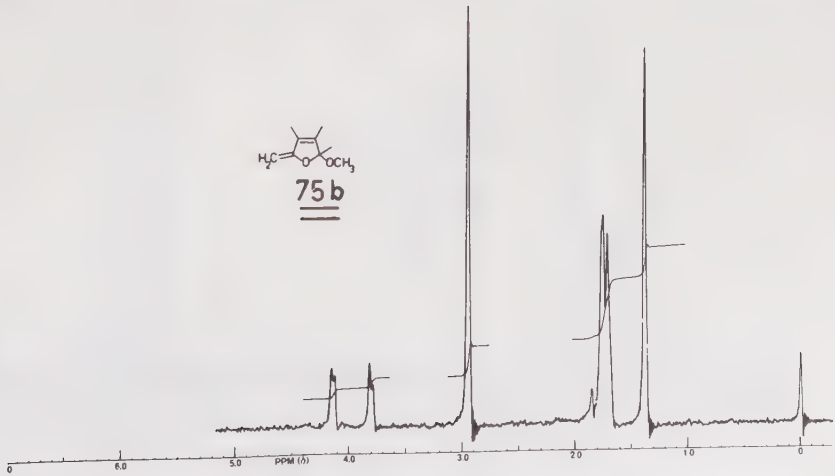

authentisch
30
1.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0

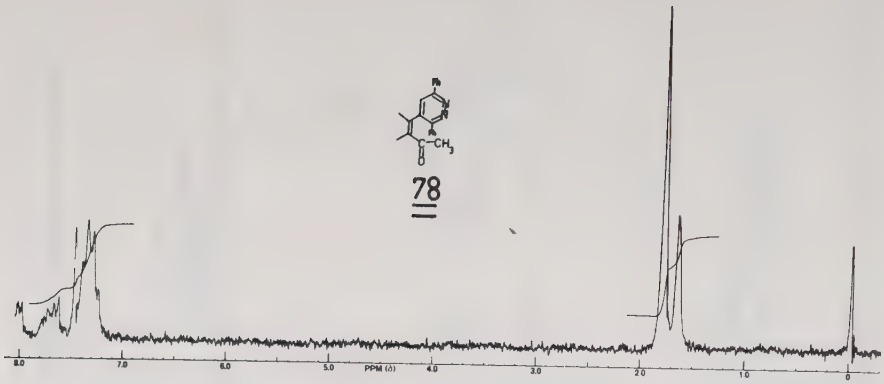

29
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0


38
37
41a
500
400
300
200
100
0 Hz
80
70
60
50
PPM
40
30
20
10
0

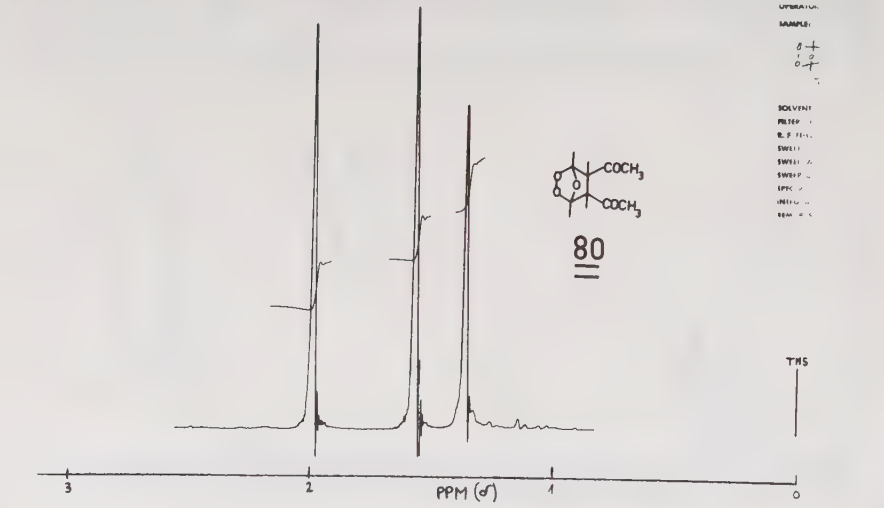

Ph
N
N–C–O–CH2–CH3
O
O
41c
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM
4.0
3.0
2.0
1.0
0


H
Ph
O
O
47
500
400
300
200
100
0 Hz

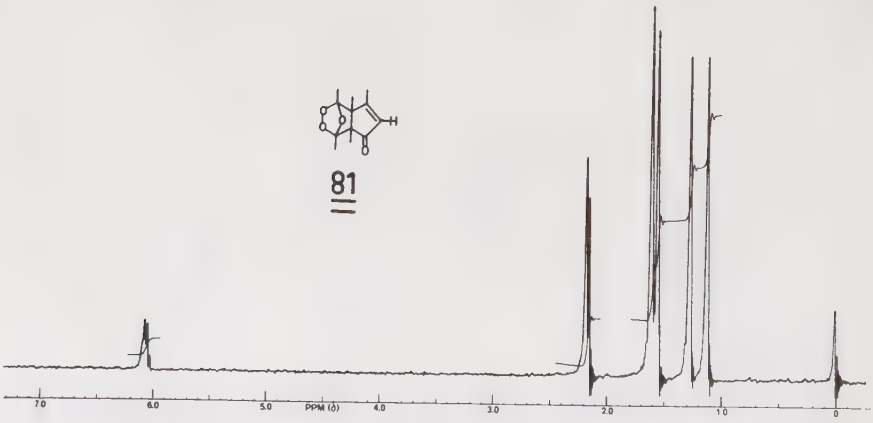

H2C
O
OCH3
75b
0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0



78

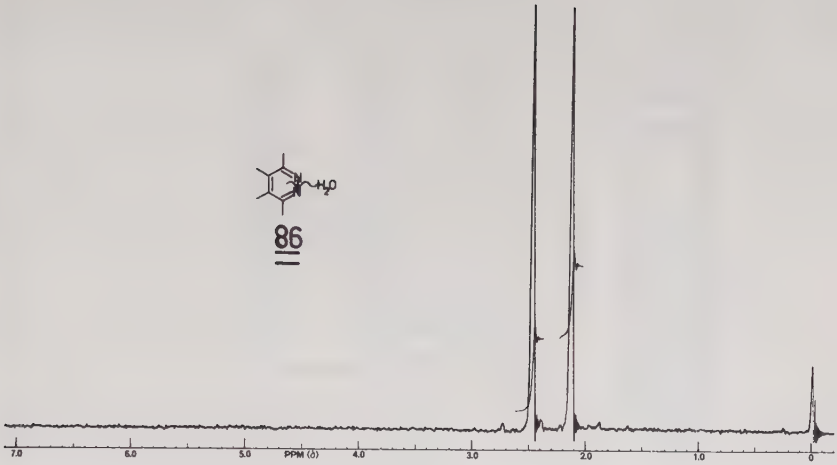


80

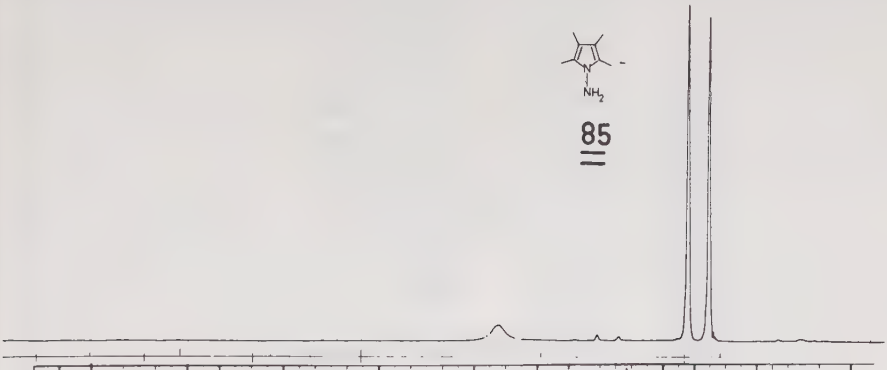


81

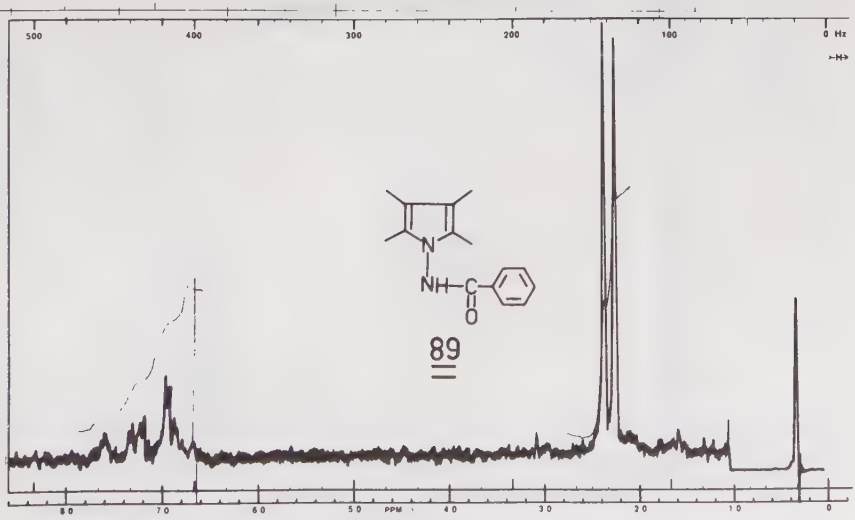
86

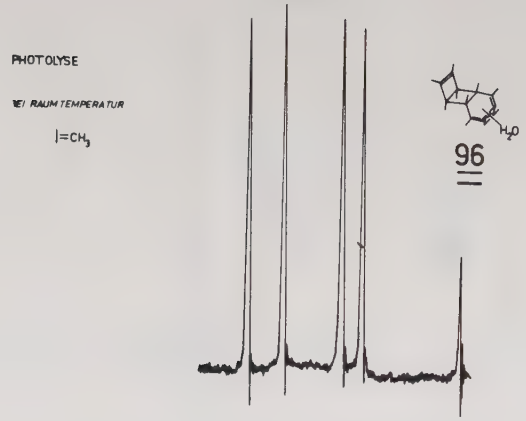

7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

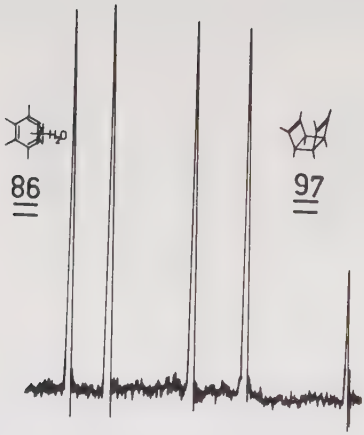
85

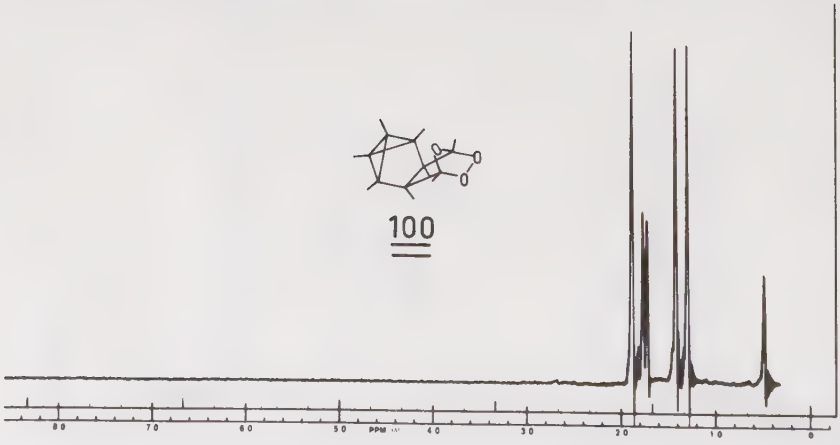

500
400
300
200
100
0 Hz

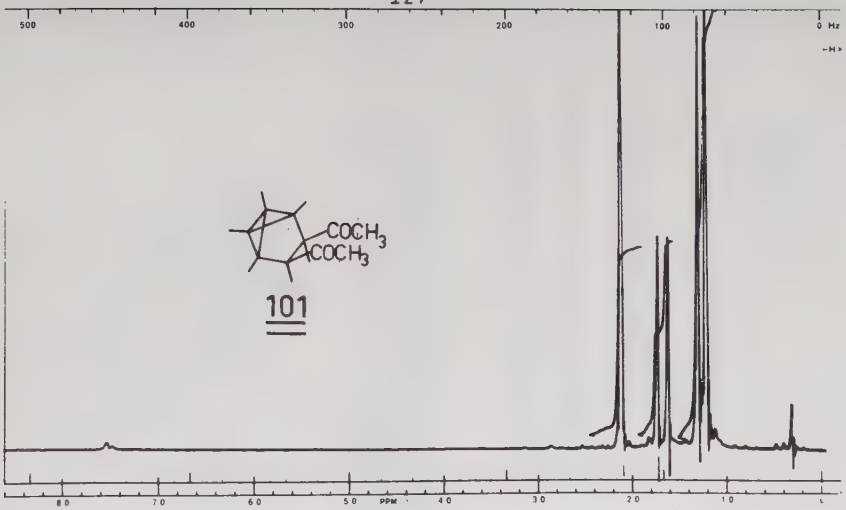
89

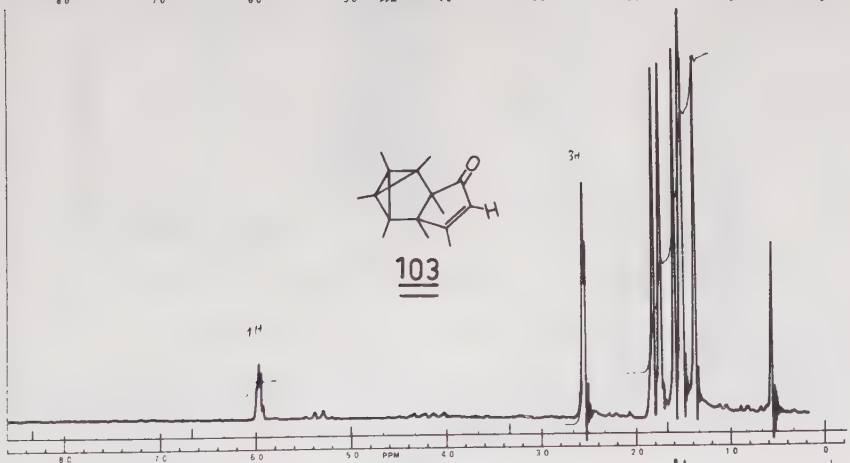

8 0
7 0
6 0
5 0
PPM
4 0
3 0
2 0
1 0
0

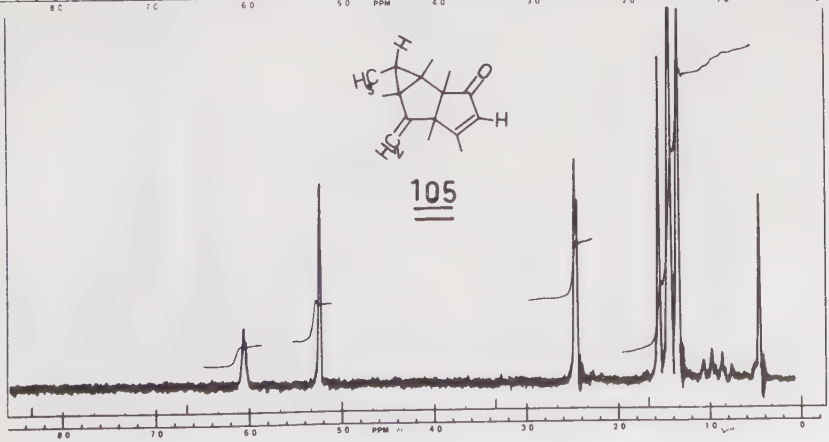

PHOTOLYSE
BEI RAUM TEMPERATUR
I=CH3
H2O
96

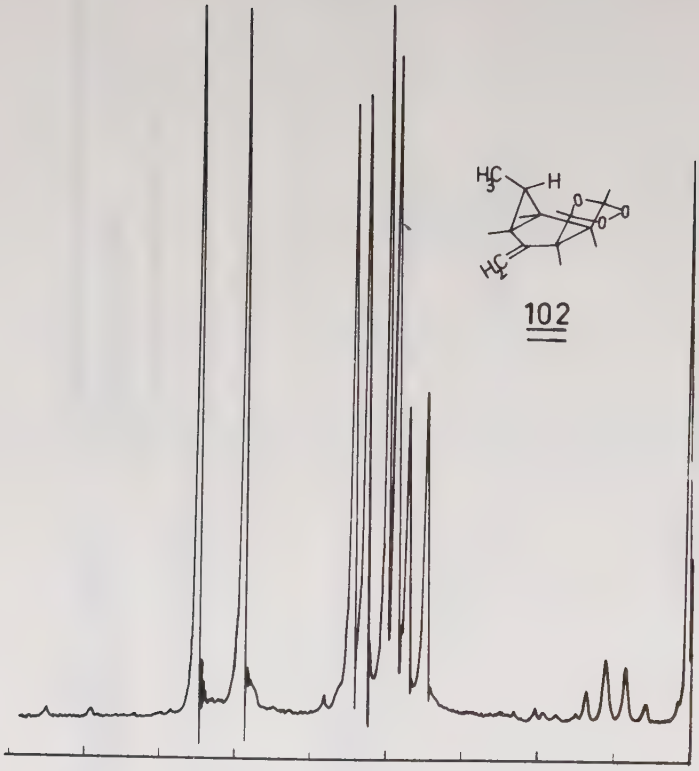

H2O
86
97


O
O
100
80
70
60
50
40
30
20
10
0

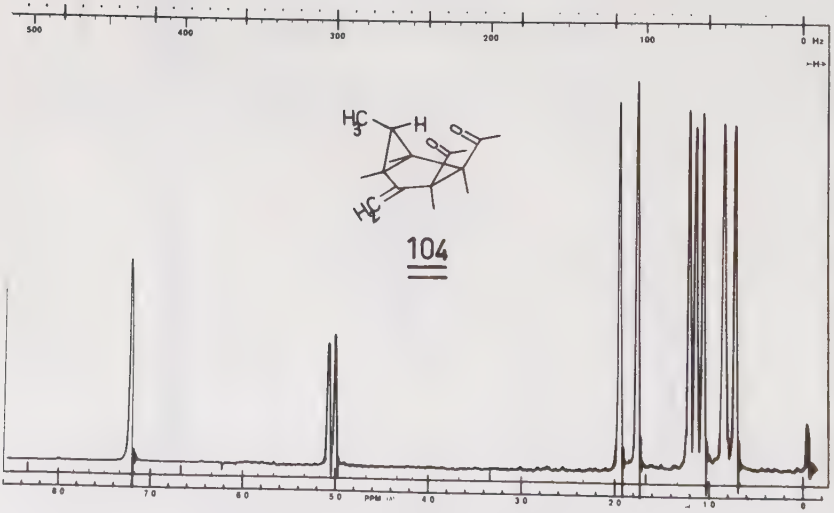

500
400
300
200
100
0 Hz
COCH3
COCH3
101
80
70
60
50
PPM
40
30
20
10


O
H
103
3H
1H
80
70
60
50
PPM
40
30
20
10
0

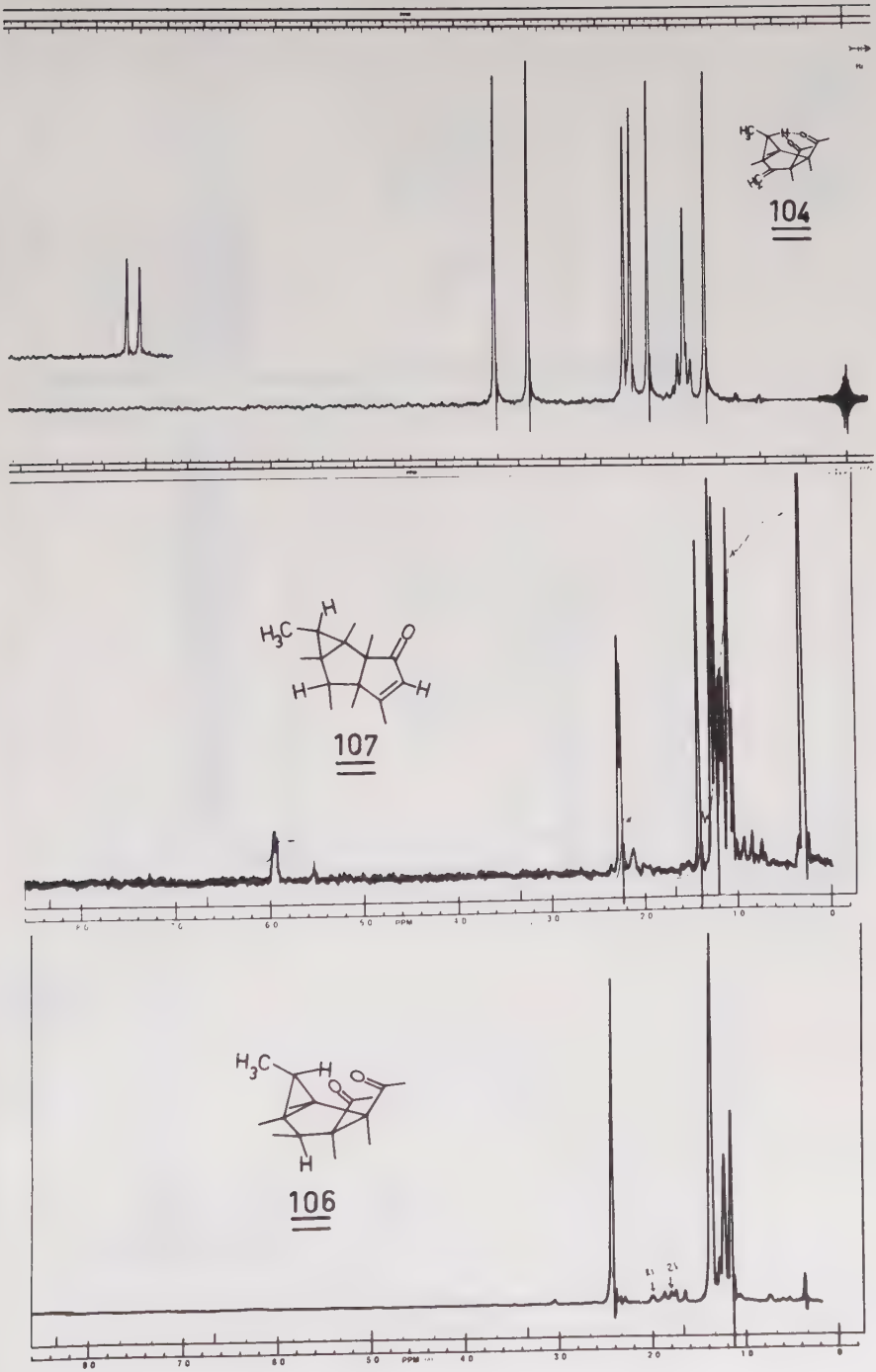

H
H3C
O
H
H2C
105
80
70
60
50
PPM
40
30
20
10
0

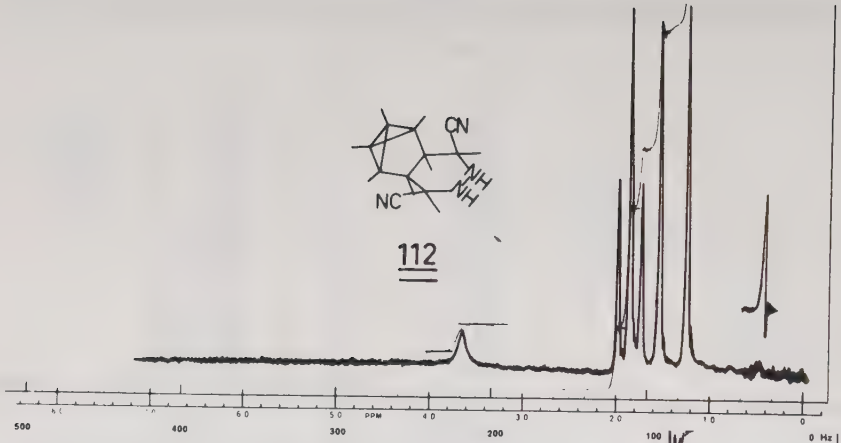


102

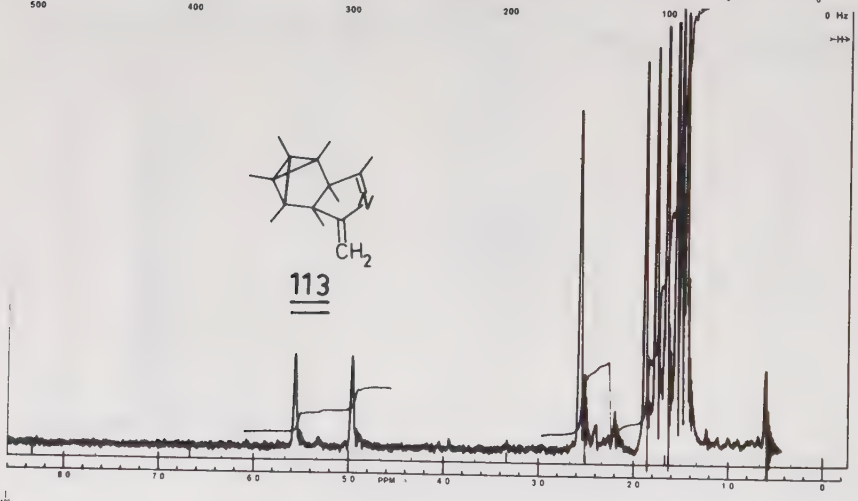


104

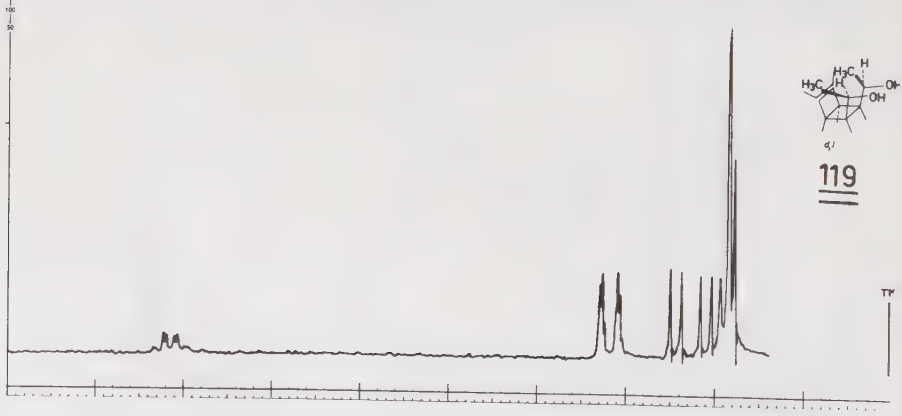

104
107
106
PPM


CN
NC
NH
NH
500
400
300
PPM
200
100
0
0 Hz

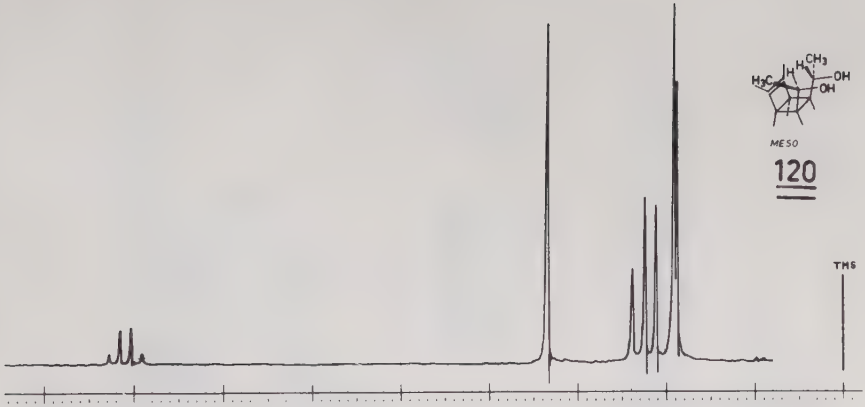
112


N
CH2
80
70
60
50
PPM
40
30
20
10
0

113

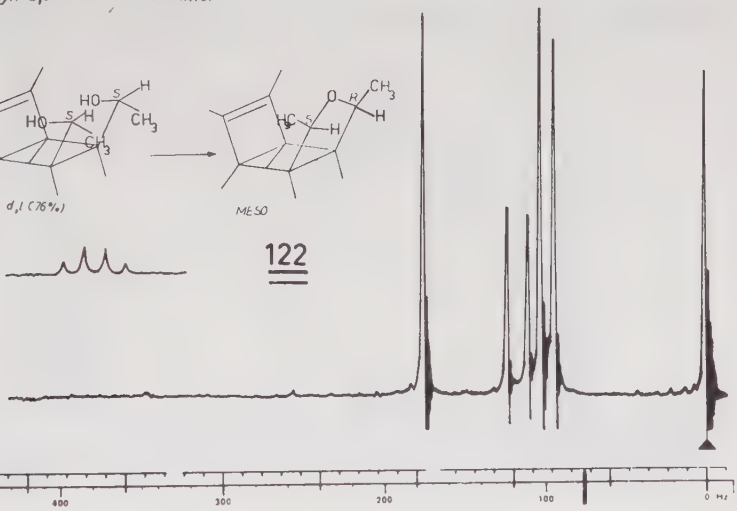

H3C
H
H3C
OH
OH

119

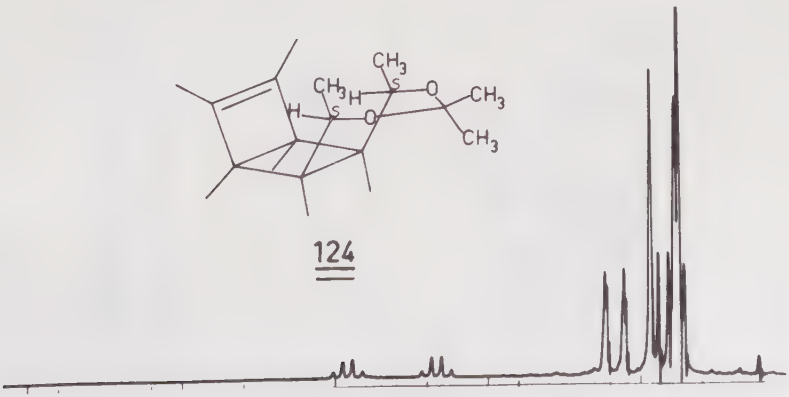


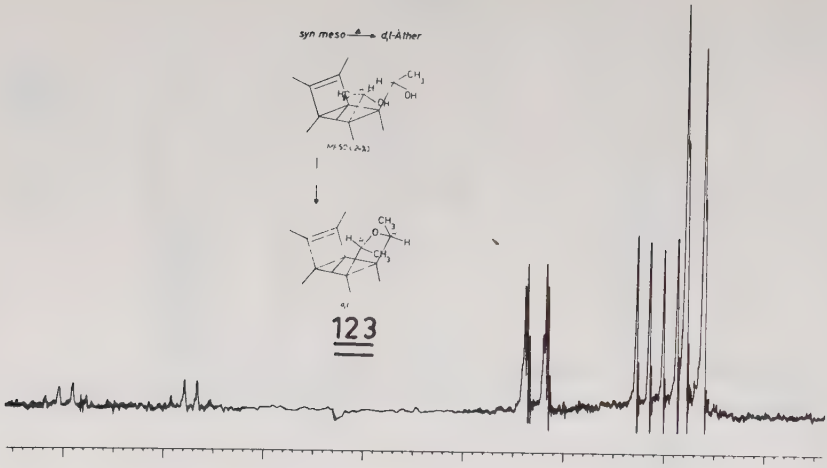
syn d,l $\xrightarrow{\Delta}$ meso-Äther

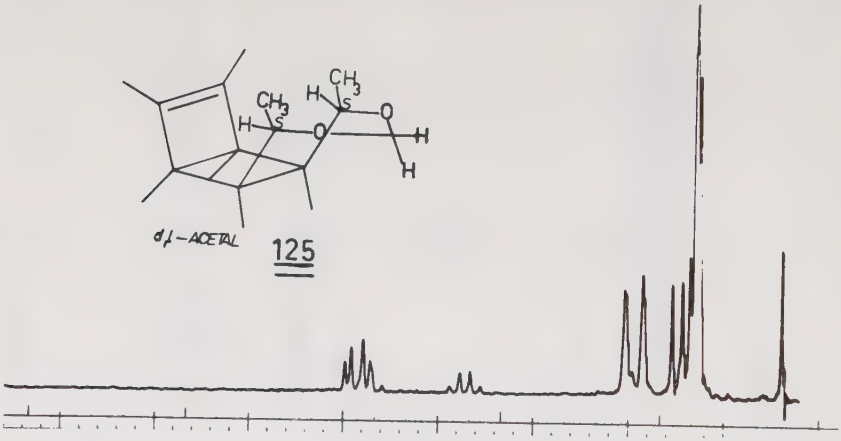
122

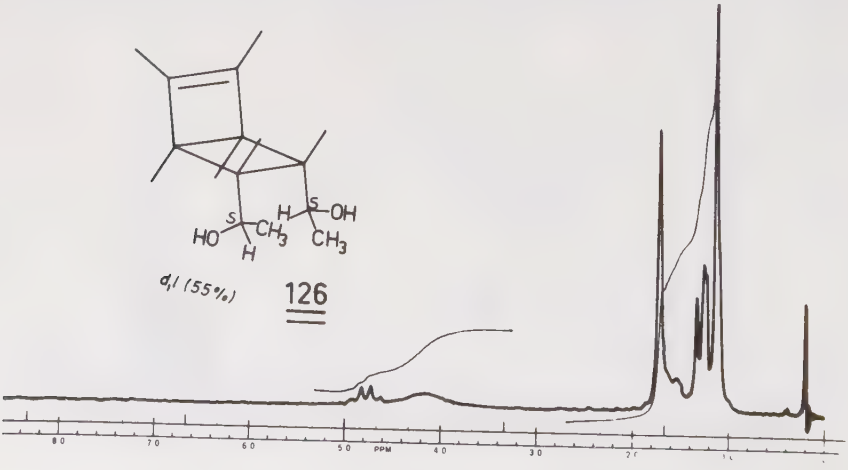


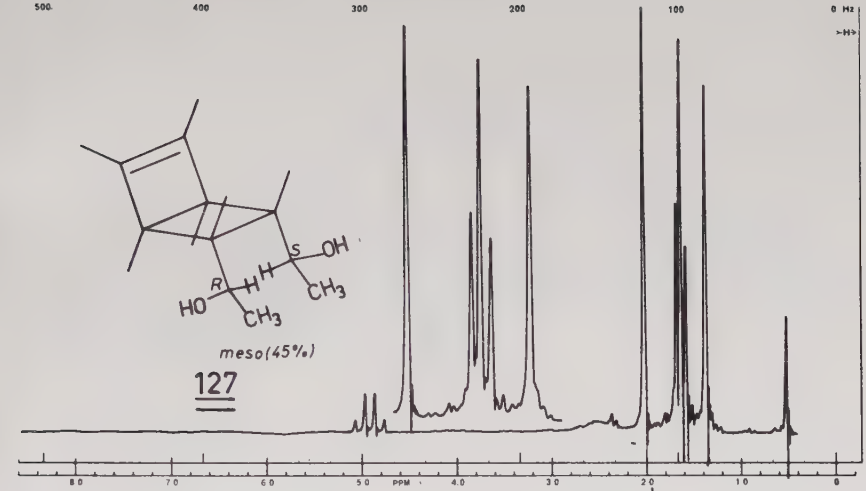
124




syn meso
d,l-Äther
123

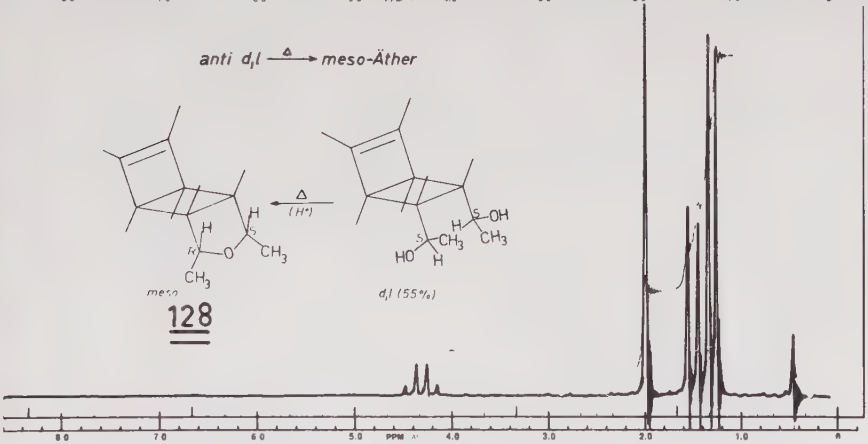

d,l-ACETAL
125


d,l (55%)
126
80
70
60
50
PPM
40
30

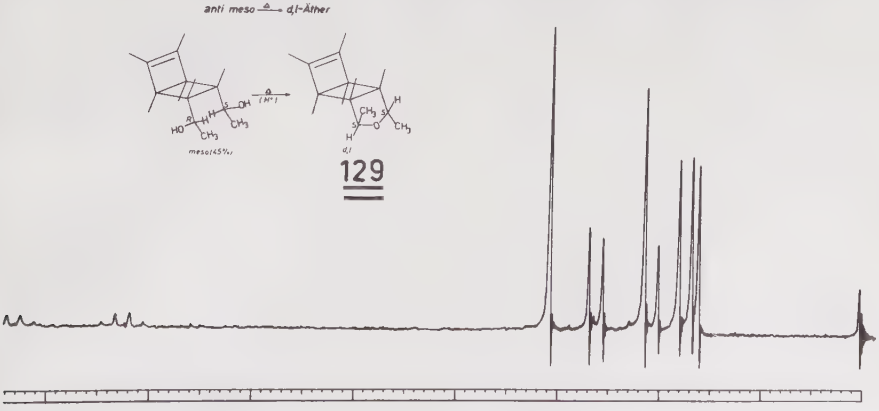


meso(45%)

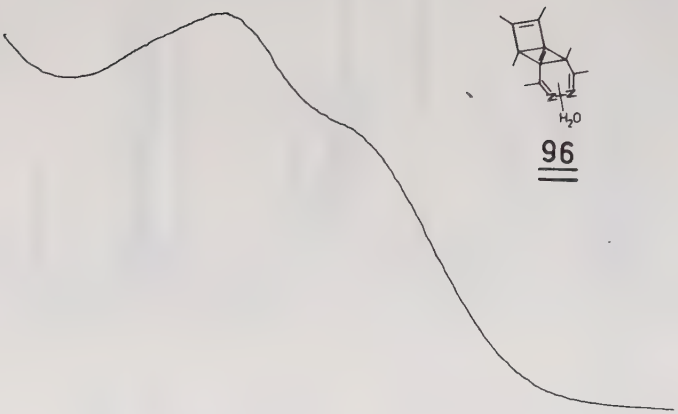
127



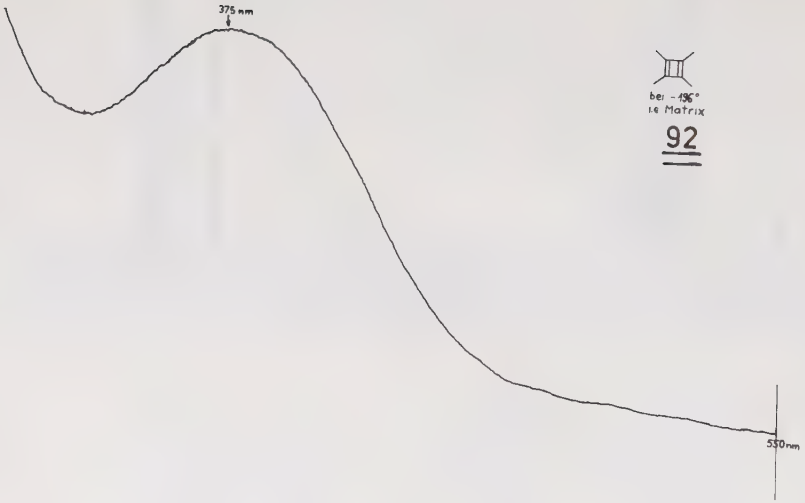
128



129



96



bei -196° in Matrix

92

L E B E N S L A U F

Am 5. Oktober 1942 wurde ich als Sohn des Schreiners Willi Schneider und seiner Ehefrau Anna, geb. Reuter, in Offenbach/Main geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule vom Herbst 1949 bis Ostern 1956 trat ich in das Kant - Gymnasium in Karlsruhe ein, wo ich im März 1963 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1963 begann ich an der Universität (TH) Karlsruhe mit dem Chemiestudium. Im Juli 1966 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im Juli 1969 die mündliche Diplom-Hauptprüfung.

In der Zeit vom September 1969 bis Januar 1970 führte ich die Diplomarbeit im Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, Direktor Prof. Dr. H. Musso, unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. G. Maier durch.